

UNTERSUCHUNGEN ZUR PHOTOCHROMIE VON VANADIN- UND ALUMINIUM-
DOTIERTEM TITANDIOXID UND FEHLORDNUNG VON VANADIN-ALUMINIUM-
MISCHDOTIERTEM TITANDIOXID

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der
Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Freien Universität
Berlin

vorgelegt von
Erna Tulhoff geb. Eiselt
aus
Warnsdorf

1989

1970



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNTERSUCHUNGEN ZUR PHOTOCHROMIE VON VANADIN- UND ALUMINIUM-
DOTIERTEM TITANDIOXID UND FEHLORDNUNG VON VANADIN-ALUMINIUM-
MISCHDOTIERTEM TITANDIOXID

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der
Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Freien Universität
Berlin

vorgelegt von
Erna Tulhoff geb. Eiselt
aus
Warnsdorf

1969



1. Bericht: Prof. Dr. K.F. Jahr

2. Bericht: Prof. Dr. W. Schulze

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Dezember 1969

Tag der Promotion:

16. FEB. 1970

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Problemstellung	7
3	Herstellung der Präparate	10
3.1	Dotierung und Hydrolyse	10
3.2	Temperung	12
3.3	Nomenklatur der Präparate	13
4	Röntgenographische Untersuchungen	14
5	Remissionsspektroskopische Untersuchungen	16
5.1	Durchführung der Messung und Tabellen der Leßwerte	18
5.1.1	Remissionsmessungen gegen HgO als Standard	18
5.1.2	Remissionsmessungen belichteter Proben gegen unbelichtete Proben als Standard	26
6	Diskussion der Leßergebnisse	29
6.1	Remissionsmessungen gegen HgO	29
6.1.1	Al-dotierte Präparate im Anatas- und Rutil- bereich	29
6.1.2	V-dotierte Präparate im Anatas- und Rutil- bereich	34
6.1.3	V-dotierte Präparate mit steigendem Vanadin- gehalt im Rutilbereich	41
6.1.4	V-/Al-mischdotierte Präparate im Anatas- und Rutilbereich	43
6.1.5	Vergleich von Anatas und Rutil mit Al-dotierten, V-dotierten und V-/Al-mischdotierten TiO_2 - Proben	50
6.2	Remissionsmessungen belichteter gegen unbe- lichtete Proben	52
6.2.1	Die Abhängigkeit des photochemischen Verhal- tens von der Al^{3+} -Dotierung im Anatasbereich	52
6.2.2	Die Abhängigkeit des photochemischen Verhal- tens von der Temperatur im Anatasbereich	55
7	ESR-Messungen	58
8	Zusammenfassung	62
	Literaturverzeichnis	64

1. Einleitung

Am Titandioxid konnten verschiedene photochemische Reaktionen festgestellt werden. Diese können prinzipiell in zwei Gruppen aufgeteilt werden:

- a) Reaktionen, die an der Phasengrenzfläche ablaufen und durchweg als Redox-Reaktionen gedeutet werden
- b) Reaktionen, die bei Bestrahlung mit UV-Licht in Gegenwart von Schwermetallionen stattfinden.

Zu den ersteren wird z.B. die Photooxydation von adsorbierten Farbstoffen gerechnet. Hingegen zählt man zur zweiten Gruppe, die von J. D'Ans und Mitarbeitern (1) in einer unveröffentlichten Mitteilung erwähnte, braunviolette Verfärbung von TiO_2 -Pigmenten unter Einwirkung von Sonnenlicht. Dieser Vorgang wurde auf geringe Verunreinigungen Fe_2O_3 zurückgeführt. W.O. Williamson (2) konnte diese Annahme bestätigen. Er stellte fest, daß die reversible Verfärbung (Phototropie oder Photochromie) mit steigendem Fe_2O_3 -Gehalt zunimmt und bei 0,2 At.% Fe^{3+} ihr Maximum erreicht. Man glaubte zunächst, daß das Auftreten dieser Lichtempfindlichkeit an die Rutil-Phase, eine der drei möglichen Modifikationen des Titandioxids, gebunden ist. Zu diesem Ergebnis gelangten auch F.K. McTaggart und U. Bear (3).

Neuere Untersuchungen von H. Knoll (4) über die Lichtempfindlichkeit von Fe_2O_3 -dotiertem Titandioxid ergaben, daß Anatas für die Lichtempfindlichkeit verantwortlich ist. Messungen an Proben, die bei verschiedenen Temperaturen getempert worden waren, zeigten, daß die Photochromie kurz vor der Umwandlung in Rutil ihren Maximalwert erreicht und dann wieder abnimmt. Zwar konnte auch am Rutil eine geringe Lichtempfindlichkeit festgestellt werden, diese trat aber erst bei hohen Vorerhitzungstemperaturen ($> 1100^\circ\text{C}$) auf. H. Knoll vermutet, daß dieser Effekt durch die Abgabe von Sauerstoff und die dabei entstehenden Leerstellen im Sauerstoffgitter verursacht wird. Da Fremdkationen diesen Effekt begünstigen, wird angenommen, daß ein Zusammenhang mit der durch den Einbau erzeugten Fehlordnung besteht. Die Photo-

chromie nimmt mit steigender Vorerhitzungstemperatur der Präparate zu. Dies bedeutet, daß mit Erhöhung der Temperatur mehr Fremdionen in das Gitter eingebaut werden und so die atomare Fehlordnung zusätzlich vergrößert wird. Die Untersuchung der photochromen Reaktion und der damit zusammenhängenden Fehlordnung ist bis heute noch nicht abgeschlossen und die Aufklärung der Vorgänge ist nur in Teilbereichen gelungen.

Neben dieser durch Fremdkationen bedingten Fehlordnung zeigt das Titandioxid wie auch andere Metalloxide der Übergangsmetalle noch eine andere Art der Gitterstörung. Durch ihre nichtstöchiometrische Zusammensetzung weisen diese Verbindungen ein Sauerstoffdefizit und damit einen Kationenüberschuß auf. Es sind dabei zwei Arten von Fehlorderungen möglich: Einmal treten im Sauerstoffgitter Leerstellen auf und zum anderen kann angenommen werden, daß Ti^{4+} -Ionen auf Zwischengitterplätzen verteilt sind. Es konnte jedoch noch nicht eindeutig festgestellt werden, welche der beiden Möglichkeiten den tatsächlichen Zustand besser beschreibt. Zunächst galt die Beschreibung mit Hilfe von Leerstellen als die wahrscheinliche, während man heute mehr zur Annahme von Ti^{4+} -Ionen auf Zwischen-gitterplätzen neigt. Diese Art der Gitterstörung bewirkt eine Elektronenfehlordnung.

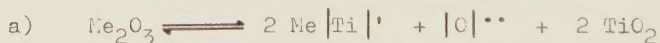
Diese Fehlorderungen des Gitterbaus machen sich durch Änderungen in den physikalischen Eigenschaften des Festkörpers (störungsempfindliche Eigenschaften) wie z.B. Ionen- und Elektronenleitfähigkeit, Photochromie und optisches Absorptionsspektrum bemerkbar. Bisher sind vorwiegend die halbleitenden Eigenschaften von Rutil-einkristallen und dotiertem Rutil untersucht worden. Wenig dagegen die optischen Absorptionseigenschaften sowie das photochemische und photochrome Verhalten von Anatas und Rutil. Systematisch werden in der letzten Zeit das photochemische Verhalten von reinem Titandioxid und die Photochromie von mit verschiedenen Fremdkationen dotiertem Anatas und Rutil untersucht (5). Erfahrungen an

Anatas und Rutil, die mit Fremdkationen unterschiedlicher Oxydationsstufe mischdotiert sind, fehlen dagegen. Als Testpaar für eine erste Untersuchung der optischen Absorption und des photochromen Verhaltens erscheint die Kombination V^{5+}/Al^{3+} geeignet. In dieser Arbeit wird über das Absorptionsspektrum und die Photochromie von Anatas und Rutil, die mit V^{5+} und Al^{3+} in verschiedenen Konzentrations-Verhältnissen dotiert sind, berichtet. Die absorptions-spektroskopischen Messungen werden durch ESR-Messungen ergänzt.

2. Problemstellung

Die photochemischen Effekte an dotiertem Titandioxid (bleibende photochemische Veränderungen bzw. reversible Photochromie), die zu beobachten sind, hängen von der Art der zugesetzten Kationen ab. Bisherige Ergebnisse deuten darauf hin, daß im Anatasbereich nur Veränderungen an der Phasengrenzfläche, möglicherweise unter Mitwirkung der Sauerstoffgasphase, erfolgen. Da im Rutilbereich eine homogene Verteilung der Dotierungskationen im Kristall zu erwarten ist, nimmt man an, daß hierbei innerkristalline Reaktionen ablaufen. Durch Untersuchungen dieser Effekte an Titandioxid, das mit geeigneten Kationen dotiert ist, sollte es möglich sein, zumindest qualitative Aussagen über die Fehlordnung an der Oberfläche und im Kristallgitter zu machen.

Leitfähigkeitsmessungen an Rutilpräparaten sprechen dafür, daß Fremdkationen mit niedrigerer Oxydationsstufe als + 4 beim Einbau durch Substitution in das Wirtsgitter Sauerstoffleerstellen erzeugen (Gleichung a).



Damit werden die quasi-freien Elektronen, die durch Eigenfehlordnung entstehen, vermindert. Die Folge davon ist eine Abnahme der Leitfähigkeit. Ionen mit größerer Oxydationsstufe als + 4 stören das Sauerstoffteilgitter nicht. Die Elektroneutralität bleibt durch Einbau nach dem in Gleichung b angegebenen Schema erhalten, die Leitfähigkeit nimmt zu.



Der Einbau der Fremdkationen in das TiO_2 -Gitter hängt von ihren Ionenradien ab. H. Gerritsen (6) und W. Low (7) haben durch ESR-Messungen festgestellt, daß im Rutil Fremdkationen mit Ionenradien $< 0,73 \text{ \AA}$ auf Ti^{4+} -Gitterplätzen eingebaut werden, während Kationen mit größeren Ionenradien Zwischengitterplätze besetzen. Außer Ni^{2+} , die

auf Zwischengitterplätzen eingebaut werden, substituieren die meisten Fremdkationen Ti^{4+} -Gitterplätze.

Im Rahmen dieser Arbeit interessierte die Frage, wie sich Mischdotierungen von Fremdkationen der Ladung kleiner und größer als + 4, z.B. V^{5+} und Al^{3+} , nach Bestrahlung mit UV-Licht photochemisch verhalten und ob etwas über die Art des Einbaus der Fremdkationen ins Kristallgitter ausgesagt werden kann.

Für den Einbau von V_2O_5 und Al_2O_3 in Rutil können folgende Fehlordnungsgleichgewichte angenommen werden, wenn dabei berücksichtigt wird, daß auf Grund thermodynamischer Berechnungen (8) und nach der Erfahrung (9) in das Rutilgitter nur V^{4+} eingebaut werden kann.



Durch Zusatz von V_2O_5 wird, wie aus Gleichung b') hervorgeht, die Zahl der quasi-freien Elektronen im Rutil erhöht; die Folge davon ist eine Zunahme der Elektronenleitfähigkeit.

Da beim Einbau von Al_2O_3 die Oxydationsstufe des Aluminiums nicht verändert wird, nimmt die Sauerstoffleerstellenkonzentration im Rutil zu. Die Rutilphase weist bereits ein Sauerstoffdefizit (s.S. 2) und als Folge davon Sauerstoffleerstellen oder Ti^{4+} auf Zwischengitterplätzen auf. P. Ehrlich (10) legte die untere Grenze der Stabilität mit $TiO_{1,90}$ fest. Neuere Untersuchungen von Straumanis (11) ergaben, daß Rutil schon bei einem Verhältnis $TiO_{1,983}$ in eine sauerstoffärmere Phase übergeht. Hiernach dürften nicht mehr als 1,7 At.% Al^{3+} eingebaut werden, da sonst die Rutilphase instabil werden würde.

In der vorliegenden Arbeit wurden TiO_2 -Präparate mit Al^{3+} -Gehalten von 0,05 At.% bis maximal 0,5 At.% untersucht. Bei dieser Al-konzentration ist zu erwarten, daß sich die angebotene Al_2O_3 -Menge vollständig im Rutil löst und daß

die Einphasigkeit des Systems erhalten bleibt. Al^{3+} kann aus thermodynamischen Gründen nicht durch einfache Platztauschreaktionen Ti^{4+} -Gitterkationen substituieren. J.P. Wittke (12) beobachtete bei Rutil eine Diffusion von Fe^{3+} -Ionen längs der c-Achse über die parallel zur c-Achse verlaufenden oktaedrischen Zwischengitterplätze. Die Fe^{3+} -Ionen sollen im Rutil zunächst auf Zwischengitterplätzen eingebaut und anschließend von den Ti^{4+} -Gitterleerstellen eingefangen werden.

Das Testpaar $\text{V}^{5+}/\text{Al}^{3+}$ wurde für die Mischdotierung ausgewählt, weil Vanadin durch den Wechsel seiner Oxydationsstufe beim Einbau und möglicherweise bei photochemischen Reaktionen meßmethodisch als Indikator gut geeignet ist. Aluminium wurde anstelle eines Übergangskations gewählt, da keine Mitwirkung an der Reaktion und keine Wechselwirkung mit Vanadin zu erwarten ist.

3. Herstellung der Präparate

Zur Darstellung dotierter TiO_2 -Präparate kann man drei Verfahren anwenden: a) Das amorphe oder bereits kristallisierte Titandioxid wird trocken mit geeigneten Salzen der Dotierungskationen gemischt. b) Titandioxid wird in einer entsprechenden Salzlösung des betreffenden Fremdkations aufgeschlämmt und anschließend getrocknet und dehydratisiert. c) Titan-tetraäthylester wird gemeinsam mit Estern der Dotierungskationen hydrolysiert.

Der Nachteil der ersten Methode ist, daß sie nur bedingt eine homogene Verteilung der Fremdkationen im Titandioxid ermöglicht. Außerdem können bei dieser Art der Dotierung (das Gleiche gilt für b) Anionen der Salze bzw. der Salzlösungen in das Titandioxid eingebaut werden. Anionen, wie z.B. NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- stabilisieren die Anatasephase und verzögern bei der Temperung die Umwandlung des Anatas in Rutil (13).

Die dritte Methode (gemeinsame Esterhydrolyse) garantiert eine gleichmäßige Verteilung der Fremdkationen im Titandioxid, so daß die während der Temperung erfolgende Einbaureaktion zu einheitlichen Produkten führt. Diese Substanzen enthalten geringe Mengen an Wasser und Alkohol, die beim Tempern der Proben wieder abgegeben werden, adsorptiv gebunden.

Die in dieser Arbeit untersuchten Präparate wurden überwiegend durch Hydrolyse ihrer Ester dargestellt.

3.1 Dotierung und Hydrolyse

Zur Herstellung der Präparate wurde als Ausgangsmaterial Titan-tetraäthylester (Titangesellschaft mbH, Leverkusen, Fabrikationsnummer 65 103) verwendet. Vor der Hydrolyse wurde der Titan-tetraäthylester durch wiederholte Destillation gereinigt. Die an den Hydrolysaten dieses Esters bei tiefen Temperaturen (ca. -175°C) durchgeführten ESR-Messungen ergaben geringe Verunreinigungen an Vanadin

und Eisen.

Zur Dotierung mit Vanadin-(V) wurde Orthovanadinsäure-tert.-Butylester $\text{OV}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, gelöst in abs. Äthanol, verwendet. Durch gemeinsame Esterhydrolyse wurden drei Proben mit Vanadingehalten von 0,2, 0,1 und 0,05 At.% V (bezogen auf Ti im TiO_2) hergestellt.

Vom Aluminium-(III) sind keine Ester bekannt, die sich in Äthanol lösen. Deshalb wurde zur Dotierung mit Al^{3+} AlCl_3 , das in abs. Äthanol löslich ist und leicht zum $\text{Al}(\text{OH})_3$ hydrolysiert werden kann, verwendet. Das käufliche AlCl_3 wurde durch mehrmalige Sublimation gereinigt. Es wurde eine Probe mit einem Aluminiumgehalt von 0,2 At.% Al (bezogen auf Ti im TiO_2) durch Hydrolyse hergestellt.

Zur Darstellung der mischdotierten Proben wurden jeweils Lösungen definierter Mengen von Orthovanadinsäure-tert.-Butylester und gereinigtem AlCl_3 in abs. Äthanol mit Titan-tetraäthylester vermischt. Nach dieser Methode wurden fünf mischdotierte Proben mit Vanadingehalten von 0,2 At.% V und mit Aluminiumgehalten von 0,05, 0,1, 0,2, 0,3 und 0,5 At.% Al (bezogen auf Ti im TiO_2) durch Esterhydrolyse dargestellt. Bei dieser Darstellungsmethode kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Präparate Spuren von Cl^- enthalten.

Zur gemeinsamen Hydrolyse wurde der mit den Dotierungskationen versetzte Titan-tetraäthylester (900 - 1000 g) in ca. 6 l abs. Äthanol gelöst und unter ständigem Rühren in ca. 40 l bidestilliertes Wasser eingetropft. Nach Absetzen des Hydrolysats wurde das Waschwasser abgesaugt und dreimal mit ca. 30 l bidestilliertem Wasser gewaschen. Das erste Waschwasser wurde auf die zugesetzten Fremdkationen Vanadin und Aluminium untersucht. Sie waren chemisch nicht nachweisbar. Nach dem Waschen wurde das Hydrolysat abzentrifugiert (2500 - 2800 Upm) und in einer Gefriertrocknungsanlage (ca. 50 °C am beheizten Boden, 20 °C innerhalb des Trockengutes bei 60 - 80 Torr) mehrere Tage bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von ca. 30 - 40 % getrocknet. Enthalten die Präparate über 25 % Wasser, so kann sich bei längerer Lagerungszeit Brookit bilden (14). Deshalb wurden die Proben im Vacuum-trockenschrank über Phosphorpentoxid bei 20 °C und 10 - 20 Torr auf einen Wassergehalt, der unter 20 % liegt, getrocknet. Diese röntgenamorphen Präparate wurden im Kühlschrank bei 4 °C aufbewahrt, um Phasenumwandlungen zu vermeiden.

Die Glühverluste (vorwiegend Wasser, etwas Alkohol und adsorbiertes CO_2) aller hergestellten Präparate wurden durch 4-stündiges Erhitzen einer Probe auf 1000°C bestimmt. Es ergaben sich folgende Werte:

Probe Fremdion in At.%	Glühverlust (%)
V-C,05	13,0
V-C,1	16,8
V-C,2	33,5
Al-O,2	16,5
V-C,2/Al-C,05	24,0
V-C,2/Al-O,1	18,9
V-C,2/Al-C,2	18,8
V-O,2/Al-C,3	19,7
V-C,2/Al-C,5	14,9

1.2 Temperung

Während der Temperung wandeln sich die amorphen TiO_2 -Proben in die kristalline, metastabile Anatasmodifikation und bei Temperaturen zwischen 600 und 900°C schließlich in die Rutilmodifikation um. Gleichzeitig erfolgt der Einbau der Fremdionen in das Kristallgitter. Da der Kristallzustand und die Einbaureaktion der Fremdionen das photochrome Verhalten der TiO_2 -Präparate beeinflussen, kann durch Temperung der Proben in kleinen Temperaturintervallen diese Wirkung kontinuierlich verfolgt werden. Die mit Fremdionen dotierten TiO_2 -Präparate wurden zwischen 100 und 1400°C in Schritten von 100 zu 100°C getempert. Nur in den Umwandlungsbereichen amorph - Anatas und Anatas Rutil wurde zur genauen Verfolgung der Rekristallisation das Temperaturintervall auf 50°C erniedrigt. Dadurch war es möglich, Präparate mit verschiedenen Gehalt an Anatas und Rutil herzustellen. Um die geeignete Temperungsdauer festzustellen, wurden Proben bei 4, 40 und 90 Stunden getempert. Dabei stellte sich heraus, daß die 4 Stunden getemperten Proben sich auch

bei längeren Temperungszeiten hinsichtlich der in dieser Arbeit untersuchten Eigenschaften nicht mehr ändern.

Zur Temperung wurden etwa 10 g der getrockneten und homogenisierten Hydrolysate in offenen Platintiegeln im Tiegelofen erhitzt. Für alle Präparate betrug die Temperungszeit 4 Stunden. Mit Hilfe eines motorgesteuerten Regeltransformators konnte eine Temperaturkonstanz von $\pm 2^\circ\text{C}$ erreicht werden. Die Ofentemperatur wurde mit einem Thermoelement, welches mit einem Funktschreiber verbunden war, registriert. Bei der Temperung verschiedener Präparate kann nur mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm 5^\circ\text{C}$ gerechnet werden, da Abweichungen in der Tiegelfüllung und Ließanordnung nicht zu verhindern sind (15). Nach der Temperung wurden die Proben in einem verdunkelten Exsiccator abgekühlt. Durch das rasche Abschrecken auf Zimmertemperatur bleibt in den Proben der Kristallzustand erhalten, der sich bei der Temperungstemperatur ausgebildet hatte.

Während der Temperung geben die Präparate adsorbierte Stoffe, wie Wasser, Alkohol und CO_2 ab. Die Chloridionen der Al^{3+} -dotierten Proben entweichen als HCl . Der im Temperaturbereich zwischen 100 und 300°C auftretende Geruch nach Aldehyd ist vermutlich auf die Oxydation des adsorbierten Alkohols zum Aldehyd zurückzuführen. Nimmt man an, daß der Sauerstoff zur Oxydation des Alkohols dem TiO_2 -Gitter entstammt, so könnte in diesem Temperaturbereich die Alkoholoxydation Fehlrdnungen im Grenzflächenbereich verursachen. Eine detaillierte Erklärung dieser Vorgänge erfolgte bisher nicht.

3.3 Nomenklatur der Präparate

Die dotierten TiO_2 -Proben werden folgendermaßen bezeichnet: Zuerst wird das Dotierungskation mit der Dotierungskonzentration in Atom-% angegeben. Dann folgt die Vorerhitzungstemperatur in Grad Celsius. Bei den Mischdotierungen werden die Dotierungskationen mit ihren Konzentrationsangaben durch einen Längsstrich getrennt, z.B. V-O,2/Al-O,2-500 .

4. Röntgenographische Untersuchungen

Die photochemischen Eigenschaften der Präparate sind abhängig von der Dotierung und der Temperungstemperatur bzw. den dadurch bedingten Titendioxidmodifikationen. Erwartungsgemäß wurden neben den reinen Modifikationen auch Übergangsgebiete zwischen den Modifikationen erhalten. Zur Bestimmung dieser auftretenden Phasen wurden die Substanzen röntgendiffraktometrisch untersucht.

Bei Verwendung von Cu-K_{α} -Strahlung liegen die stärksten koinzidenzfreien Interferenzen der einzelnen Modifikationen bei folgenden Beugungswinkeln:

Phase	$2\theta \text{ Cu-K}_{\alpha}$	hkl
Anatas	25,3	(101) (z=4)
Rutil	27,5	(110)
Brookit	30,8	(211)

Die aluminium- und mischdotierten Proben waren bis 150°C Vorerhitzungstemperatur röntgenamorph. Danach erfolgte die Rekristallisation zum Anatas, wobei mit zunehmender Temperungstemperatur die Anatasreflexe besser ausgebildet wurden.

Nur die vanädotierte Substanz mit 33,5 % Wasser enthielt Brookit neben Anatas. Der geschätzte Brookitanteil betrug ca. 15 %. Der Brookit war bei dieser Probe bis zum beginnenden Rutilgebiet beständig.

Die Temperaturspanne der Übergangsgebiete von Anatas in Rutil wird sowohl durch das erste Erscheinen der Rutilinterferenz als auch durch die gerade noch sichtbare, im Verschwinden begriffene Anatasinterferenz charakterisiert. Dabei zeigt sich, daß mit steigender Vorerhitzungstemperatur der Proben die Übergänge in Rutil zunimmt.

Tabelle 1

Probe	Beginn der Umwandlung (°C)	Ende der Umwandlung (°C)
V-O,2	600	800
Al-O,2	775/800	875/900
V-O,2/Al-O,05	700	850
V-O,2/Al-O,1	700	850
V-O,2/Al-O,2	725/750	875/900

5. Remissionsspektroskopische Untersuchungen

Die störungsempfindlichen Eigenschaften der dotierten, bei verschiedenen Temperaturen getemperten TiO_2 -Präparate wurden durch Messung ihres Absorptionsspektrums untersucht.

Das Absorptionsspektrum von klaren Lösungen oder Einkristallen kann im Durchlichtverfahren gemessen werden, wobei das wahre Absorptionsspektrum erhalten wird. demgegenüber kann das Absorptionsspektrum pulverförmiger Substanzen nur durch Messung des diffus reflektierten Lichtanteils gegen einen in größerem Wellenlängenbereich nahezu ideal remittierenden Standard z.B. MgO , ermittelt werden (16). Das reflektierte Licht setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: dem regulären und dem diffusen. Der reguläre kommt durch Reflexion an den Kristallflächen zustande. Der diffuse Anteil entsteht dadurch, daß die auftreffende Strahlung in das Pulver eindringt, dort einen Teil ihrer Energie verliert und mehrfach gestreut aus dem Pulver wieder austritt. Zur Bestimmung des Absorptionsspektrums einer pulverförmigen Substanz muß daher der reguläre Anteil vernachlässigbar klein sein. Dies läßt sich auf mehreren Wegen erreichen. Bei schwach absorbierenden Stoffen kann der regulär reflektierte Lichtanteil durch Pulverisieren eingeschränkt werden, bei stark absorbierenden Stoffen durch Mischen mit BaSO_4 oder MgO . Diese "Verdünnungsmittel" haben eine sehr geringe Absorption. Durch die weitgehende Verdünnung des stark absorbierenden Stoffes mit BaSO_4 oder MgO (Weißstandard) liegt sein regulärer Anteil der Reflexion bei Vergleichsmessungen gegen den gleichen, reinen Standard innerhalb der Meßgenauigkeit der Methode und wird dadurch eliminiert. Dabei ist der stark absorbierende Stoff an der Oberfläche des Weißstandards molekular verteilt, so daß nur das diffuse Remissionsspektrum der Analysesubstanz reflektiert wird. Im sichtbaren Bereich des Spektrums kann der reguläre Anteil durch Einbringen gekreuzter Nicols in den Strahlengang eliminiert werden. Die so

erhaltenen Reflexionsspektren sind gegenüber den Transmissionsspektren stets flacher.

Durch die Kubelka-Munk-Funktion $F(R_{\infty})$ kann die sogenannte "echte Farbkurve" des Festkörpers bestimmt werden. Diese Farbkurve entspricht abgesehen von einer Verschiebung in Ordinatenrichtung dem Absorptionsspektrum, wenn die reguläre Reflexion sehr gering ist. Die Kubelka-Munk-Funktion ist bei diffuser Reflexion proportional dem Absorptionskoeffizienten (k) oder Extinktionskoeffizienten (ϵ), wobei $R_{\text{Präparat}}$ gegen einen nicht absorbierenden Standard $R_{\text{Standard}} = 100\%$ gemessen wird.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}} = \frac{k}{s} = \frac{\epsilon \cdot c}{s}$$

$$R_{\infty} = \frac{R_{\text{Präparat}}}{R_{\text{Standard}}} = \frac{A}{A_0}$$

Der Streukoeffizient s ist in den gemessenen Spektralbereich von der Wellenlänge unabhängig und kann vernachlässigt werden (17).

Da die Bedingungen der Kubelka-Munk-Funktion nicht ideal zu verwirklichen waren und außerdem nur die Lage der Absorptionskante von Interesse war, wurden die R_{∞} -Werte aufgezeichnet. Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Präparaten wurde der Anteil des regulär reflektierten Lichts durch Zerkleinern der Stoffe soweit herabgesetzt, daß er innerhalb der Meßgenauigkeit lag (Siebfraktion mit einem Korngrößenbereich von 33 bis 60 μ). Eine weitergehende Zerkleinerung des Materials war unerwünscht, da dabei die Lichtempfindlichkeit abnimmt (18). Dies beruht auf einer Zerstörung von Farbzentren.

Der photochrome Effekt der untersuchten Proben wurde bestimmt, indem einmal das Remissionsspektrum der Proben (Grundremissions-Spektrum), zum anderen das Remissionsspektrum nach Bestrahlung der gleichen Proben mit UV-

Licht (Anregungsremissions-Spektrum) aufgenommen wurde. Als halbquantitative Aussage für die photochrome Verfärbung verwendet h. Inoll (19) den Begriff der Lichtempfindlichkeit (L). Darunter ist die maximale Differenz ($\Delta g_{\max}$) zwischen der Grundremission und der Anregungsremission zu verstehen: $L = \Delta g_{\max}$. Für jede Probe läßt sich also die Lichtempfindlichkeit als Funktion der Wellenlänge graphisch darstellen.

2.1. Durchführung der Messung und Tabellen der Meßwerte

Die Grundremissions- und die Anregungsremissionsspektren der Proben wurden mit dem Spektralphotometer Nr. 2 der Firma Beckman unter Verwendung eines Remissionsansatzes automatisch aufgezeichnet. Im Gerät wird das Licht der Strahlungsquelle abwechselnd auf die Probenküvette und die Vergleichsküvette geworfen. Die Differenz der beiden Remissionsstrahlungen wird in Abhängigkeit von der Wellenlänge registriert. Vor der Messung wurden die Proben im Achatmörser zerkleinert und mit Hilfe eines Vibrationsmischers gesiebt. Die Kornfraktion 60 bis 33 μ wurde für die Messung benutzt. Für das Anregungsremissionsspektrum wurden die Proben 5 Minuten mit UV-Licht (überwiegend 365 nm) bestrahlt und wegen der Reversibilität des photochromen Effektes anschließend sofort vermessen.

2.1.1. Remissionsmessungen gegen HgO als Standard

Die Absorptionsspektren von Festkörpern zeigen im UV-Bereich eine starke Absorption, die sog. Grundgitterabsorption, die nach längeren Wellen durch die Absorptionskante begrenzt wird.

Von den hergestellten Proben wurden die Grundremissionsspektren und die nach Bestrahlung mit UV-Licht erhaltenen Anregungsremissionsspektren im Bereich von 325 bis 2600 nm aufgenommen. Als Standard wurde eine Küvette mit aufgedampftem HgO verwendet. Vor der Messung wurde das

Spektralphotometer DK 2 mit Hilfe zweier MgO-Standardkuvetten über den gesamten Wellenlängenbereich auf 100% Remission eingestellt.

Die erhaltenen Remissionsspektren zeigten außer der Absorptionskante Absorptionsbanden im nahen IR-Bereich, die auf den Wassergehalt der Präparate zurückzuführen waren. Diese Absorptionsbanden werden als erste Oberschwingung $2\nu_{\text{H-OH}}$ bei 1470 nm und als Kombinations-
schwingung $\nu_{\text{H-CH}} + \delta_{\text{H-OH}}$ bei 1960 nm des Wassers gedeutet. Mit steigender Vorerhitzungstemperatur verlieren die Präparate das Wasser. Dadurch werden diese Banden immer kleiner und sind schließlich bei hochgeglühten Proben nicht mehr nachweisbar.

Im Rahmen dieser Arbeit war nur die Lage der Absorptionskante und die Ausläuferabsorption, hervorgerufen durch unterschiedliche Temperung bzw. verschiedene Dotierung, interessant. Deshalb sind im Folgenden nur die Meßwerte des Remissionsgrades in Abhängigkeit von der Wellenlänge im Wellenlängenbereich von 325 bis 1000 nm für einige ausgewählte Systeme tabelliert.

Tabelle 2

Al-dotierte Proben, Anatasbereich

	Al-0,2- 194	Al-0,2- 247	Al-0,2- 297	Al-0,2- 394
λ nm	R_{∞}	R_{∞}	R_{∞}	R_{∞}
1000	0,81	0,83	0,97	0,90
900	0,72	0,78	0,96	0,90
800	0,62	0,72	0,93	0,90
750	0,57	0,68	0,90	0,90
700	0,53	0,65	0,88	0,90
650	0,47	0,61	0,85	0,90
600	0,43	0,58	0,81	0,89
550	0,40	0,55	0,78	0,89
500	0,37	0,53	0,76	0,88
450	0,35	0,52	0,74	0,88
400	0,34	0,49	0,70	0,77
380	0,32	0,41	0,52	0,49
350	0,19	0,18	0,19	0,17
330	0,16	0,15	0,16	0,15

Tabelle 3

Al-dotierte Proben, Rutilbereich

	Al-0,2- 1000	Al-0,2- 1200	Al-0,2- 1300	Al-0,2- 1400
λ nm	R_{∞}	R_{∞}	R_{∞}	R_{∞}
1000	0,82	0,81	0,79	0,81
900	0,82	0,81	0,78	0,79
800	0,81	0,80	0,75	0,74
750	0,81	0,79	0,72	0,71
700	0,80	0,78	0,68	0,67
650	0,80	0,77	0,63	0,61
600	0,79	0,75	0,53	0,53
550	0,78	0,72	0,43	0,44
500	0,77	0,69	0,36	0,38
450	0,73	0,63	0,30	0,33
400	0,16	0,15	0,15	0,17
380	0,14	0,14	0,15	0,16
350	0,15	0,15	0,16	0,16
330	0,16	0,16	0,17	0,18

Tabelle 4

V-dotierte Proben, Anatasbereich, unbelichtet

	V-0,2- 399	V-0,2- 508	V-0,2- 592	V-0,2- 648
λ	R_{∞}	R_{∞}	R_{∞}	R_{∞}
nm				
1000	0,95	0,95	0,93	0,87
900	0,95	0,95	0,93	0,87
800	0,94	0,93	0,92	0,86
750	0,92	0,90	0,89	0,84
700	0,90	0,86	0,86	0,81
650	0,87	0,82	0,83	0,78
600	0,82	0,78	0,79	0,76
550	0,72	0,69	0,71	0,70
500	0,60	0,60	0,63	0,66
450	0,48	0,50	0,54	0,60
400	0,40	0,42	0,45	0,43
380	0,33	0,33	0,35	0,26
350	0,15	0,16	0,16	0,16
330	0,14	0,14	0,14	0,14

Tabelle 5

V-dotierte Proben, Anatasbereich, belichtet

	V-0,2- 399	V-0,2- 508	V-0,2- 592	V-0,2- 648
λ	R_{∞}	R_{∞}	R_{∞}	R_{∞}
nm				
1000	0,94	0,95	0,92	0,87
900	0,93	0,94	0,92	0,87
800	0,92	0,92	0,90	0,85
750	0,89	0,88	0,87	0,83
700	0,85	0,83	0,83	0,80
650	0,82	0,79	0,79	0,77
600	0,75	0,72	0,74	0,74
550	0,67	0,66	0,68	0,69
500	0,61	0,62	0,64	0,66
450	0,57	0,59	0,61	0,63
400	0,49	0,54	0,51	0,44
380	0,37	0,37	0,37	0,26
350	0,15	0,15	0,15	0,15
330	0,14	0,14	0,14	0,14

Tabelle 6

V-dotierte Proben, Rutilbereich ⁺

	V-0,2- 1000	V-0,2- 1200	V-0,2- 1300	V-0,2- 1400
λ nm	R_{∞}	R_{∞}	R_{∞}	R_{∞}
1000	0,83	0,82	0,82	0,80
900	0,81	0,79	0,79	0,76
800	0,74	0,79	0,69	0,65
750	0,67	0,62	0,59	0,55
700	0,57	0,51	0,47	0,45
650	0,47	0,41	0,37	0,36
600	0,39	0,32	0,28	0,29
550	0,33	0,26	0,23	0,25
500	0,28	0,22	0,20	0,23
450	0,23	0,19	0,17	0,20
400	0,16	0,15	0,15	0,17
380	0,14	0,15	0,14	0,16
350	0,16	0,16	0,16	0,16
330	0,17	0,17	0,17	0,18

Tabelle 7

V-dotierte Proben, Rutilbereich

	V-0,2- 1100	V-0,1- 1100	V-0,05- 1100
λ nm	R_{∞}	R_{∞}	R_{∞}
1000	0,83	0,85	0,87
900	0,80	0,83	0,85
800	0,72	0,77	0,80
750	0,63	0,71	0,75
700	0,53	0,62	0,69
650	0,42	0,52	0,60
600	0,34	0,44	0,52
550	0,28	0,37	0,45
500	0,24	0,31	0,39
450	0,20	0,26	0,32
400	0,15	0,16	0,16
380	0,14	0,13	0,14
350	0,16	0,14	0,15
330	0,17	0,16	0,16

. ⁺ Die Spektren der belichteten und unbelichteten Proben sind jeweils identisch.

Tabelle 8

V/Al-mischdotierte Proben, Anatasbereich, unbelichtet

	V-0,2/Al-0,2- 408	V-0,2/Al-0,2- 500	V-0,2/Al-0,2- 596
λ	R_{∞}	R_{∞}	R_{∞}
nm			
1000	0,95	0,94	0,93
900	0,95	0,94	0,93
800	0,94	0,93	0,93
750	0,92	0,90	0,90
700	0,87	0,84	0,86
650	0,84	0,80	0,83
600	0,79	0,76	0,80
550	0,66	0,65	0,70
500	0,53	0,53	0,58
450	0,42	0,44	0,48
400	0,37	0,38	0,42
380	0,33	0,35	0,37
350	0,16	0,16	0,16
330	0,14	0,14	0,14

Tabelle 9

V/Al-mischdotierte Proben, Anatasbereich, belichtet

	V-0,2/Al-0,2- 408	V-0,2/Al-0,2- 500	V-0,2/Al-0,2- 596
λ	R_{∞}	R_{∞}	R_{∞}
nm			
1000	0,89	0,94	0,93
900	0,89	0,94	0,93
800	0,88	0,92	0,92
750	0,85	0,89	0,90
700	0,79	0,83	0,85
650	0,74	0,78	0,81
600	0,70	0,73	0,77
550	0,63	0,64	0,69
500	0,57	0,58	0,63
450	0,53	0,54	0,59
400	0,46	0,48	0,52
380	0,37	0,38	0,41
350	0,16	0,16	0,16
330	0,14	0,14	0,14

Tabelle 10

V/Al-mischdotierte Proben, Anatasbereich

λ nm	V-O,2/Al-O,1-400 unbelichtet	V-O,2/Al-O,1-400 belichtet
	R_{∞}	R_{∞}
1000	0,91	0,91
900	0,91	0,91
800	0,89	0,88
750	0,85	0,84
700	0,79	0,77
650	0,75	0,73
600	0,71	0,69
550	0,63	0,62
500	0,54	0,56
450	0,46	0,52
400	0,40	0,46
380	0,34	0,38
350	0,17	0,17
330	0,15	0,15

Tabelle 11

V/Al-mischdotierte Proben, Anatasbereich

λ nm	V-O,2/Al-O,5-402 unbelichtet	V-O,2/Al-O,5-402 belichtet
	R_{∞}	R_{∞}
1000	0,97	0,97
900	0,97	0,96
800	0,96	0,95
750	0,93	0,93
700	0,90	0,89
650	0,86	0,84
600	0,81	0,79
550	0,68	0,67
500	0,53	0,56
450	0,40	0,47
400	0,33	0,41
380	0,30	0,35
350	0,15	0,15
330	0,12	0,12

Tabelle 12

V/Al-mischdotierte Proben, Rutilbereich

	V-O,2/Al- 0,05-1300	V-O,2/Al- 0,2-1300	V-O,2/Al- 0,5-1300	V-O,2/Al- 0,2-1400
λ	R_{∞}	R_{∞}	R_{∞}	R_{∞}
nm				
1000	0,81	0,78	0,79	0,79
900	0,79	0,77	0,77	0,77
800	0,72	0,74	0,74	0,73
750	0,64	0,67	0,70	0,69
700	0,53	0,57	0,61	0,61
650	0,41	0,44	0,48	0,48
600	0,31	0,30	0,31	0,34
550	0,25	0,21	0,20	0,23
500	0,20	0,17	0,15	0,18
450	0,17	0,15	0,14	0,16
400	0,16	0,15	0,14	0,16
380	0,16	0,16	0,14	0,16
350	0,18	0,17	0,16	0,17
330	0,19	0,19	0,17	0,19

Tabelle 13

Anatas und Rutil

	TiO ₂ -100-400	TiO ₂ -100-1400
λ	R_{∞}	R_{∞}
nm		
1000	0,93	0,83
900	0,93	0,82
800	0,93	0,78
750	0,93	0,76
700	0,93	0,72
650	0,93	0,65
600	0,93	0,54
550	0,92	0,42
500	0,92	0,33
450	0,91	0,28
400	0,75	0,17
380	0,45	0,16
350	0,17	0,17
330	0,14	0,19

5.1.2. Remissionsmessungen belichteter Proben gegen unbelichtete Proben als Standard

Zur Bestimmung der tatsächlichen photochemischen und photochromen Veränderungen wurden die Präparate nach dem Belichten gegen die gleiche, jedoch unbelichtete Probe als Standard gemessen. Mit Hilfe dieser Methode konnten Fehler, wie z.B. Streueffekte, die bei Verwendung von MgO als Standard entstehen, annähernd ausgeglichen werden. Vor der Messung wurden die beiden noch unbelichteten Proben im Spektralphotometer abgeglichen, das heißt die Differenz ihrer Grundremissionsspektren wurde aufgenommen. Waren die Füllungen beider Küvetten identisch, so zeichnete das Gerät eine Gerade, die innerhalb der Fehlergrenze (1-2%) schwankte.

Die Grund- und Anregungsremissionen wurden im Wellenlängenbereich von 325 bis 700 nm automatisch registriert. Einige Präparate zeigten Lichtempfindlichkeit bis zu Wellenlängen von 1200 nm. Aus den so erhaltenen Remissionsspektren konnte die Differenz $\Delta g_{\max}$ direkt abgelesen werden.

In den Tabellen 14 - 17 sind die Werte der Differenz $\Delta g_{\max}$ mit der zugehörigen Wellenlänge und der Vorheizungstemperatur für die Vanadin- und mischdotierten Präparate angegeben.

Tabelle 14

Probe	Temp. °C	$\Delta g_{\max}$	λ nm
V-O,2	100	0,10	390
	150	0,09	380
	200	0,10	385
	248	0,14	390
	297	0,16	400
	399	0,23	400
	509	0,20	408
	592	0,17	410
	648	0,07	410
	705	0,04	410
	746	0,03	410
	798	0,02	410

Tabelle 15

Probe	Temp. °C	$\Delta g_{\max}$	λ nm
V-O,2/Al-O,05	100	0,02	350
	150	0,02	365
	201	0,04	380
	238	0,03	390
	297	0,08	395
	410	0,19	410
	498	0,18	410
	601	0,17	410
	651	0,13	420
	702	0,14	420
	759	0,03	410
	797	0,02	400

Tabelle 16

Probe	Temp. °C	$\Delta g_{\max}$	λ nm
V-O,2/Al-O,1	100	0,02	350
	150	0,05	365
	198	0,02	365
	258	0,02	390
	298	0,05	395
	404	0,16	410
	504	0,18	410
	600	0,18	420
	654	0,12	410
	681	0,12	410
	756	0,07	410
	799	0,01	395

Tabelle 17

Probe	Temp. °C	$\Delta g_{\max}$	λ nm
V-O,2/Al-O,2	100	0,03	350
	150	0,02	365
	199	0,04	385
	248	0,08	400
	297	0,17	408
	408	0,30	410
	500	0,27	410
	596	0,24	420
	651	0,18	440
	704	0,15	410
	759	0,05	400
	802	0,03	400

Tabelle 18

	V-O,2-399	V-O,2/Al-O,2- 408
λ nm	$\Delta g_{\max}$	$\Delta g_{\max}$
345	-0,00	-0,01
350	-0,02	-0,01
360	-0,04	-0,03
370	-0,09	-0,08
380	-0,16	-0,18
390	-0,21	-0,25
400	-0,23	-0,29
410	-0,23	-0,30
420	-0,21	-0,30
430	-0,19	-0,28
440	-0,16	-0,26
450	-0,13	-0,23
460	-0,09	-0,18
470	-0,07	-0,15
480	-0,04	-0,12
490	-0,02	-0,09
500	0,00	-0,06
510	0,03	-0,03
520	0,04	-0,01
530	0,05	0,00
540	0,06	0,02
550	0,07	0,03
560	0,08	0,04
570	0,08	0,05
580	0,08	0,05
590	0,07	0,05
600	0,07	0,05
625	0,06	0,05
650	0,05	0,04
675	0,05	0,04
700	0,04	0,03

6. Diskussion der Meßergebnisse

6.1. Remissionsmessungen gegen MgO

6.1.1. Al-dotierte Präparate im Anatas- und Rutilbereich

Im Gegensatz zu den V-dotierten TiO_2 -Proben gleichen die Grund- und Anregungsremissionsspektren der Al-dotierten TiO_2 -Proben (0,2 At.%) entsprechender Temperungstemperaturen den Remissionsspektren des reinen Titandioxids.

Die bei 100 bzw. 150 °C getemperten Al-dotierten TiO_2 -Proben sind röntgenamorph. Ihre Grundremissionsspektren weisen außer den Wasserbanden im IR-Bereich keine Ausläuferabsorption auf. Ihre Anregungsremissionsspektren zeigen analog dem reinen, im gleichen Temperaturbereich getemperten TiO_2 zwischen 380 und 460 nm gegenüber ihren Grundremissionsspektren erhöhte Absorption (kleineren

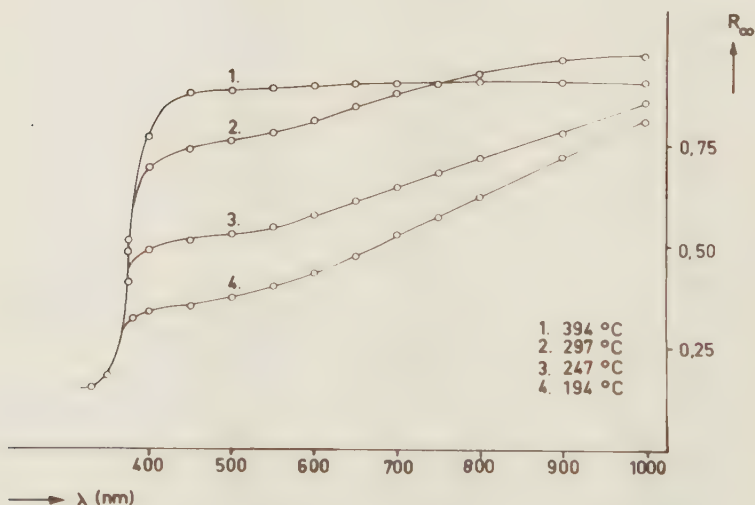


Abb. 1 Grundremissionsspektren der Probe Al-O,2 bei verschiedener Temperungstemperatur (Anatasbereich)

Remissionsgrad). Die Rekristallisation zum Anatas beginnt bei Al-dotierten TiO_2 -Proben oberhalb ca. 200°C . Mit steigender Vorerhitzungstemperatur ist eine zunehmende Ausläuferabsorption zu beobachten; es entsteht eine breite Absorptionsbande oder eine neue, flachverlaufende Absorptionskante. In Abb. 1 ist der Remissionsgrad in Abhängigkeit von der Wellenlänge für vier Al-dotierte Proben dargestellt, die bei ungefähr 200 , 250 , 300 und 400°C getempert wurden. Mit steigender Vorerhitzungstemperatur der Präparate nimmt die Absorption im Bereich zwischen 375 und 550 nm wieder ab. Bei etwa 400°C wird annähernd die Absorptionskurve von Anatas, die durch eine Absorptionskante bei 385 nm charakterisiert ist und keine weiteren Absorptionsbanden aufweist, erreicht. Die Farbvertiefung dieser vier Proben entspricht erwartungsgemäß den Spektren und nimmt mit steigender Vorerhitzungstemperatur ab. So ist die bei 200°C getemperte Probe graubraun, die bei 400°C getemperte weiß.

Die vier Substanzen verhalten sich nach Bestrahlung mit UV-Licht in ihren Remissionsspektren unterschiedlich. Während bei den bei 200 und 250°C getemperten Stoffen der Kurvenzug der Anregungsremissionsspektren oberhalb des Verlaufs der Grundremissionsspektren liegt, kehren sich die Verhältnisse bei den anderen beiden Proben um. Dem entspricht eine Farbaufhellung (Temperung bei 200 , 250°C) bzw. eine Farbvertiefung (Temperung bei 300 , 400°C).

Das Absorptionsspektrum eines Festkörpers besitzt im allgemeinen im UV-Gebiet eine Absorptionskante. Diese kann im vorliegenden Fall nach dem Bändermodell durch Elektronenübergang vom Valenzband ins Leitungsband gedeutet werden. Die Differenz zwischen den jeweils vorliegenden Energiezuständen wird durch die Absorptionskante charakterisiert. Wird reines Titandioxid mit Fremddionen dotiert, die als Donatoren wirken, dann können Elektronen ins Leitungsband abgegeben werden, wobei eine weitere, im längerwelligen Gebiet liegende Absorptionsbande oder -kante die Grenzenergie angibt, die dieser Vorgang benötigt. Die entstehende Absorptionskante kann auch durch Charge-Transfer-Übergänge zwischen den Dotierungskationen und ihrer näheren

Umgebung zustande kommen. Stufenförmige Veränderungen der Absorptionskante entstehen, wenn sich mehrere Absorptionskanten verschiedener Phasen überlagern oder Übergänge ins Leitungsband aus verschiedenen Donatoren-Niveaus erfolgen (20).

Für den Anatasbereich ergeben sich aus Abb. 1 für verschiedene Vorerhitzungstemperaturen des Al^{3+} -dotierten Titandioxids unterschiedliche Kurven. Diese Kurven entsprechen im Typ den Kurven des reinen Titandioxids gleicher Vorerhitzungstemperatur. Dabei sind die Absorptionsspektren der bei 400°C getemperten Substanz dem reinen Titandioxid sehr ähnlich. Die zu beobachtende Ausläuferabsorption kann auch hier nur auf die Reduktion durch den adsorbierten Alkohol zurückgeführt werden. Eine zusätzliche Absorption als Folge der Bildung von Sauerstoff-Leerstellen des Typs $\text{O}^{\bullet\bullet}$ bei der Diffusion von Al^{3+} in das TiO_2 -Gitter konnte bisher nicht festgestellt werden.

Nach Untersuchungen von Kennedy, Ritchie und Mackenzie (21) kann während der Bestrahlung mit UV-Licht irreversibel Sauerstoff aus der Gasphase an der Oberfläche von Titandioxid adsorbiert werden. Dabei adsorbiert der Anatas mehr Sauerstoff als der Rutil. Diese Chemisorption von Sauerstoff kann analog dem reinen Titandioxid zur Titanperoxidbildung $\text{TiO}_3 \cdot \text{aq}$ an der Oberfläche führen (22). Dabei kann die an Al-dotierten TiO_2 -Proben festgestellte stärkere Peroxidbildung mit einer unterschiedlichen Oberflächenausbildung zusammenhängen und muß nicht auf die zusätzlich entstehenden Sauerstoff-Leerstellen zurückgeführt werden. Die nach UV-Bestrahlung erhaltenen Anregungsremissionsspektren setzen sich additiv aus dem Absorptionsspektrum der neugebildeten, photochemischen Oberflächenverbindung und dem Absorptionsspektrum der Grundsubstanz zusammen.

Abbildung 2 zeigt die Grundremissionsspektren für vier Al-dotierte Proben (jeweils 0,2 At.%) im Rutilbereich. Die Temperungstemperaturen betrugen etwa 1000 , 1200 , 1300 und 1400°C . Während das Grundremissionsspektrum

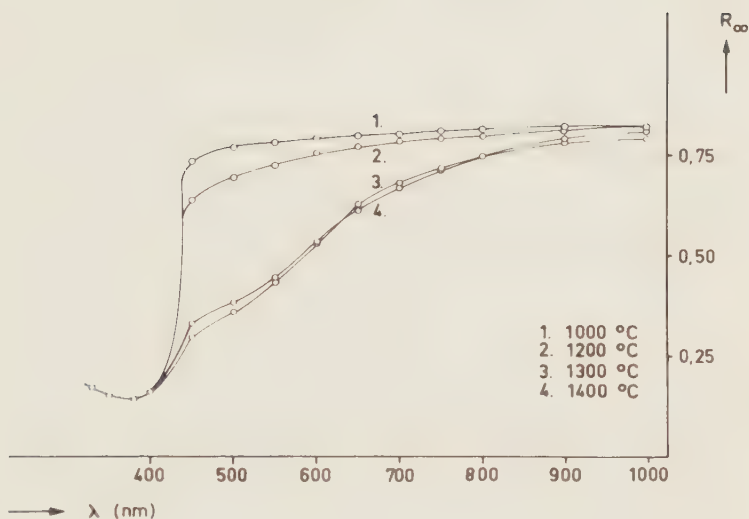


Abb. 2 Grundremissionsspektren der Probe Al-O,2 bei verschiedener Temperungstemperatur (Rutilbereich)

der bei 1000 °C getemperten Substanz nur eine, dem reinen Rutil zuzuschreibende Absorptionskante hat, zeigen die Spektren der auf 1200, 1300 und 1400 °C vorerhitzten Stoffe zusätzliche Ausläuferabsorption wie das reine Tiandioxid bei gleichen Temperungsbedingungen. Mit steigender Vorerhitzungstemperatur der Präparate werden deren Absorptionskanten nach längeren Wellenlängen verschoben. Die zunehmende Absorption der Präparate mit steigender Temperungstemperatur äußert sich in der wachsenden Farbvertiefung. So ist die bei 1000 °C getemperte Probe weiß, die bei 1200 °C getemperte grauweiß. Die Remissionsgrade der bei 1300 und 1400 °C getemperten Proben unterscheiden sich nur mehr gering voneinander. Beide Proben sind von brauner Farbe, allerdings ist hier die bei 1400 °C getemperte Probe heller im Farbton. Dies ist für den sichtbaren Bereich des Spektrums auch der Abb. 2 zu entnehmen.

Die Anregungsremissionsspektren liegen für alle vier Proben unterhalb des jeweiligen Grundremissionsspektrums, das heißt, die Absorption der belichteten Substanz ist, wie beim reinen Rutil, größer.

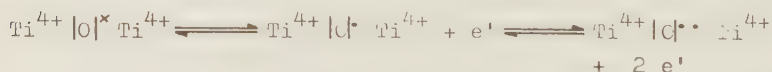
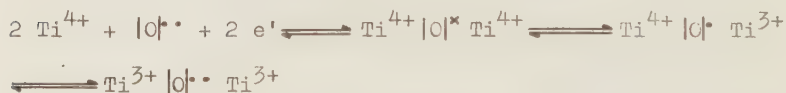
Nach Bestrahlung mit UV-Licht verstärkt bzw. vertieft sich also die Absorption. Dies kann auf mehrere Ursachen zurückgeführt werden. Einmal können die bei Belichtung freiwerdenden Elektronen von den Sauerstoff-Leerstellen unter Ausbildung von Pohl-Schottky-Farbzentren



eingefangen werden und zum anderen auf die Ti^{4+} -Ionen übergehen, wobei Landau-Mottische-Farbzentren



gebildet werden. Damit ergeben sich folgende Gleichgewichte:



Welche der diskutierten Möglichkeiten in Frage kommt, ist nach den bisherigen Untersuchungsergebnissen nicht zu entscheiden.

Die Spektren des reinen Rutils und des Al-dotierten Rutils unterscheiden sich quantitativ nur geringfügig voneinander.

6.1.2. V-dotierte Präparate im Anatas- und Rutilbereich

VO_2 bildet mit Titandioxid (Rutil) eine lückenlose Mischkristallreihe (9). Um diesen Vorgang in Anatas und Rutil zu untersuchen, wurden V-dotierte TiO_2 -Proben im Temperaturbereich von 100 bis 1400 °C getempert und ihre Remissionsspektren aufgenommen. Dabei zeigte sich, daß neben der Anatas- (385 nm) bzw. Rutilkante (410 nm) jeweils eine weitere Absorptionskante, deren Lage und Gestalt von der Vorerhitzungstemperatur abhängig ist, auftritt. Es wurden Spektren von Proben ausgewertet, die bei Temperaturen 400 °C getempert wurden, da erst bei diesen die Einbauvorgänge ungestört von Veränderungen im Gitter, die durch andere Ursachen zustande kommen, verfolgt werden können. Anreduzierte Stellen, die durch eingeschlossenen Alkohol (s.S.13) entstanden waren, sollten hierbei nach den Erfahrungen am reinen Titandioxid weitgehend ausgeheilt sein.

Über den Einbau von V_2O_5 in Anatas liegen noch keine Erfahrungen vor. Dagegen ist bekannt, daß zwischen VO_2 und Rutil Mischkristallbildung stattfindet (9). Dieser Vorgang ist temperaturabhängig. Daher ist zu vermuten, daß Vanadin im Anatasbereich bei steigender Temperungstemperatur der Proben in ständig zunehmenden Maße als V^{4+} in das Anatasgitter eintritt. Es gilt als unwahrscheinlich, anzunehmen, daß Vanadin als V^{5+} vom Wirtsgitter aufgenommen wird. Wäre dies der Fall, so müßte ein Umbau des Gitters erfolgen; denn ein Sauerstoffatom vom V_2O_5 müßte zusätzlich eingebaut werden.

Zunächst wird sich $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$ an der Oberfläche des Titandioxids anlagern. Unter Sauerstoffabspaltung geht nun V^{5+} in V^{4+} über, das ins TiO_2 -Gitter diffundiert. Bei den relativ niedrigen Temperaturen im Anatasbereich kann nur mit einer inhomogenen Verteilung der V^{4+} zu rechnen sein. Die an der Oberfläche vorliegenden V_2O_5 -Bezirke können als Oxokomplexe aufgefaßt werden. Ihre Absorptionskante würde dann einem Charge-Transfer-Übergang zwischen V^{5+} und den umgebenden Sauerstoffionen entsprechen. Liegt

dagegen eine homogene Verteilung der eingebauten V^{4+} vor, wie im Rutilbereich zu erwarten ist, so finden keine Charge-Transfer-Übergänge statt, sondern Elektronenübergänge ins Leitungsband.

Neben der Einbaureaktion kann sich zwischen V^{5+} und V^{4+} ein Dissoziationsgleichgewicht



einstellen, das mit steigender Temperatur zur rechten Seite verschoben wird. Da die Spektren für alle Proben bei ca. 25 °C aufgenommen wurden, wird vermutlich in allen Fällen dasselbe Gleichgewicht vorliegen. Tempert man zwei V-dotierte TiO_2 -Proben bei verschiedenen Temperaturen, so enthält die bei der niedrigen Temperatur getemperte überwiegend V^{5+} an der Oberfläche, während sich bei der anderen der V^{5+} -Gehalt zugunsten des Vanadineinbaus als V^{4+} verringert hat, das heißt, mit Erhöhen der Temperungstemperatur diffundiert Vanadin, verbunden mit dem Ladungswechsel, in oberflächenfernere Gitterbereiche ein. Wegen des Nebeneinandervorliegens von V^{5+} und V^{4+} sind die erhaltenen Spektren stets als Überlagerung der Einzelspektren zu verstehen.

In Abb. 3 sind die Grundemissionsspektren der bei ca. 400, 500, 600 und 650 °C getemperten Proben aufgezeichnet. Die stetigen Veränderungen der Spektren unter Ausbildung eines gemeinsamen Schnittpunktes (isosbestischer Punkt) bei ca. 550 nm deutet auf die Abnahme der V^{5+} -Konzentration durch Einbau der V-Ionen in das Gitter hin. Die Absorptionsabnahme im kürzerwelligen Teil des Spektrums, das heißt im Wellenlängenbereich < 550 nm, dürfte demnach auf die Abnahme der Konzentration an V^{5+} , die Absorptionszunahme im Bereich > 550 nm auf die Zunahme der Konzentration an V^{4+} im Gitter zurückzuführen sein. Diese Zuordnung schien dadurch gerechtfertigt, daß in verschiedenen Arbeiten (23, 24) über UV-Spektren von V^{5+} - oder V^{4+} -Verbindungen jeweils die Absorptionsbanden vom V^{5+} im kürzerwelligen, vom V^{4+} im längerwelligen Spektralbereich lagen.

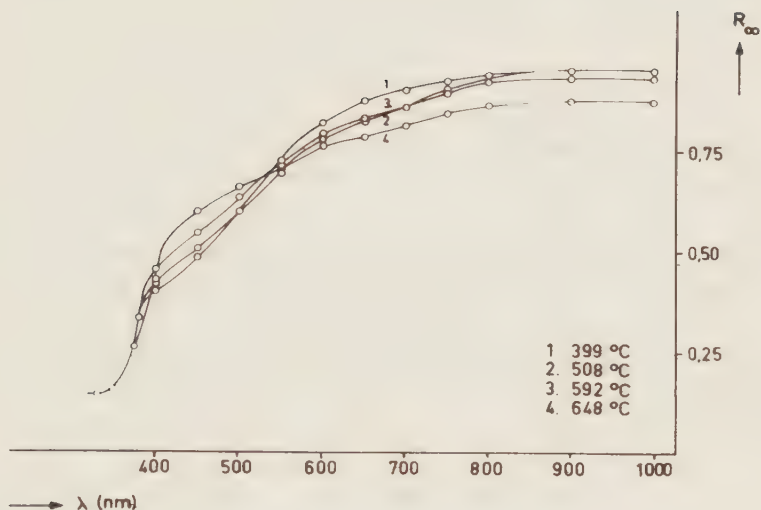


Abb. 3 Grundremissionsspektren der Probe V-0,2 bei verschiedener Temperungstemperatur (Anatasbereich)

D.L. Gruen und R.L. McBeth untersuchten Absorptionsspektren von V^{4+} - und V^{5+} -Verbindungen in geschmolzenen Salzlösungen (LiCl-KCl-Eutektikum) im Wellenlängenbereich von 300 bis 2500 nm als Funktion von der Temperatur zwischen 400 und 1000 °C. Sie fanden, daß das V^{4+} -Spektrum temperaturunabhängig ist und für alle Temperaturbereiche eine Absorptionsbande bei 739 nm und eine Schulter bei 650 nm zeigt. Dagegen wiesen die V^{5+} -Verbindungen in ihrem Absorptionsspektrum eine Absorptionskante bei 480 nm auf, die von den Autoren einem Charge-Transfer-Übergang zugeordnet wurde. D.C. Conlon und W.P. Doyle ermittelten für V^{5+} (auf Quarzplatten aufgedampfte V_2O_5 -Filme) eine Absorptionskante bei 520 nm und ein breites Maximum bei 400 nm. Diese Versuche wurden an V^{5+} - und V^{4+} -Verbindungen mit bedeutend höherem Vanadingehalt durchgeführt, und

außerdem besaßen die V-Kationen eine koordinativ andersartige Umgebung. Trotzdem dürften die Bandenlagen größenordnungsgemäß gut genug übereinstimmen, um die in der vorliegenden Arbeit getroffene Zuordnung zu bestätigen.

Der eigentlich zu erwartende Einfluß der Dissoziation des V^{4+} , das bei Zimmertemperatur schon zum Teil sein Elektron an das Leitungsband abgegeben haben sollte, kann unter den gegebenen Meßbedingungen nicht ermittelt werden (Abb.3).

Die gleichen Veränderungen werden beobachtet, wenn man die Proben mit UV-Licht bestrahlt (Abb. 4). Bei Einstrahlung von UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) werden aus dem Grundgitter Elektronen und Defektelektronen ($\text{Null} \xrightarrow{\text{UV-Licht}} e' + e^{\bullet}$) erzeugt, so daß die Konzentration an Elektronen erhöht und somit das Gleichgewicht $V^{5+} + e' \rightleftharpoons V^{4+}$ auf die Seite des V^{4+} verschoben wird.

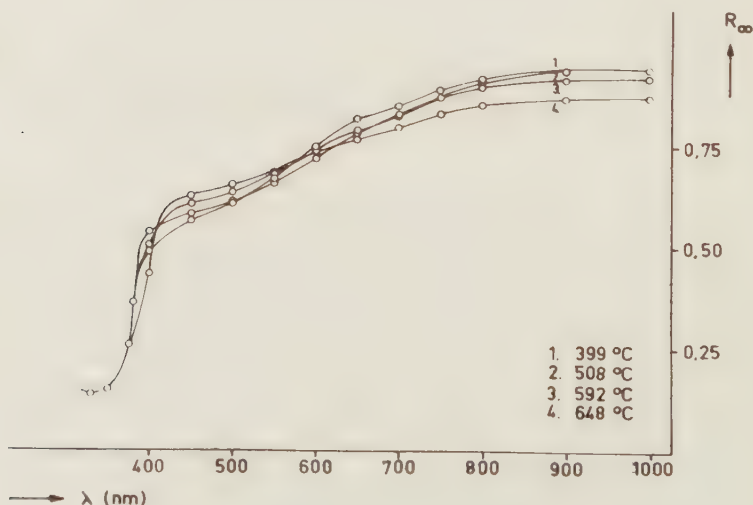


Abb. 4 Anregungsremissionsspektren der Probe V-C,2 bei verschiedenen Temperungstemperatur (Anatasebereich)

Der Konzentrationszuwachs an V^{4+} bei UV-Bestrahlung kommt durch Reduktion von V^{5+} zustande. Dieser Vorgang spielt sich vermutlich in Grenzflächenbereichen des Anatasgitters ab. Für die Gesamtabsorption von V^{4+} gilt somit

$$(V^{4+})^{\text{G}} + (V^{4+})^{\text{Gitter}},$$

das heißt, die Gesamtabsorption von V^{4+} setzt sich aus den Teilabsorptionsbeträgen V^{4+} an der Oberfläche und V^{4+} im Anatasgitter zusammen.

Das Spektrum der belichteten Probe zeigt gegenüber dem der

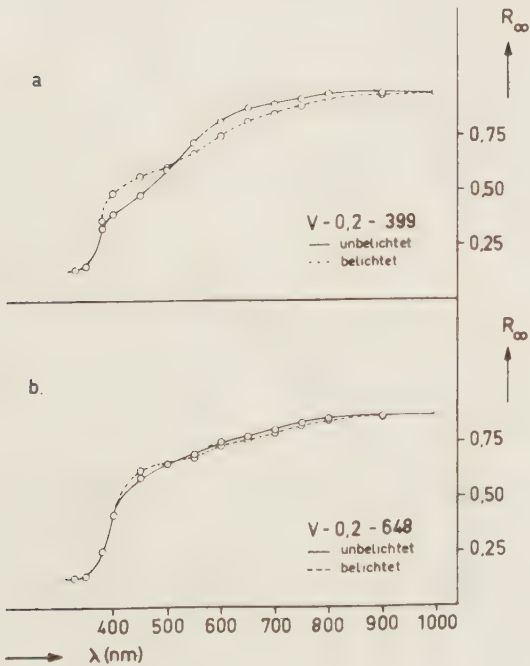


Abb. 5 Grund- und Anregungsremissionsspektren der Probe V-0,2 bei verschiedener Temperungstemperatur (Anatasbereich)

unbelichteten Probe (Abb. 5a) im Wellenlängengebiet < 550 nm eine geringere und im Bereich > 550 nm eine größere Absorption. Das Ausmaß dieser "Lichtempfindlichkeit" ist abhängig von der Vorerhitzungstemperatur der Proben (Abb. 5 a und b). Durch die Erhöhung der Temperungstemperatur wird immer mehr Vanadin als V^{4+} eingebaut und damit die Konzentration der als Acceptor wirkenden V^{5+} verringert. Das bedeutet, daß der Unterschied zwischen Grundremissions- und Anregungsremissionsspektrum mit zunehmender Vorerhitzungstemperatur immer geringer wird (Abb. 3 und 4). Wenn das gesamte vorhandene Vanadin als V^{4+} im TiO_2 -Gitter eingebaut ist, ändert sich durch Bestrahlung die V^{4+} -Konzentration nicht mehr. Die erzeugten Elektronen werden vom Leitungsband aufgenommen. Dabei müßte die Photoleitfähigkeit ansteigen, da hierbei neue Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband gebracht werden.

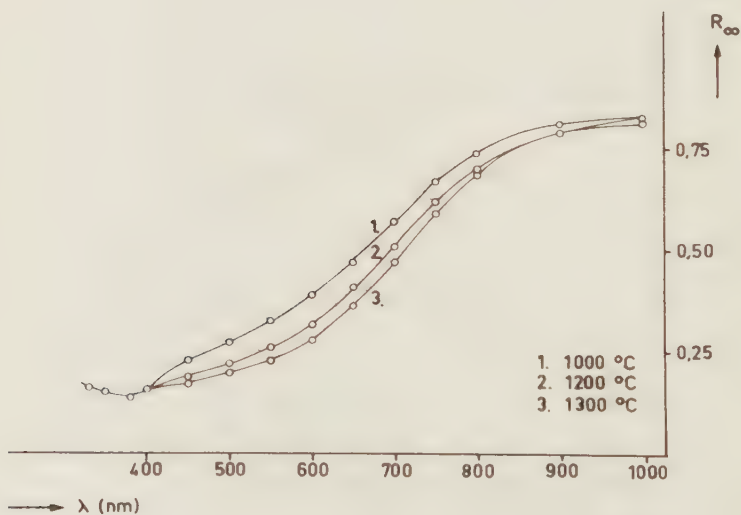


Abb. 6 Grund- und Anregungsremissionsspektren der Probe V-O,2 bei verschiedener Temperungstemperatur (Rutilbereich)

R u t i l ist nicht mehr lichtempfindlich, die Grundemissionsspektren sind identisch mit den Anregungsremissionsspektren. Die Absorptionskante, die auf undotiertes Titandioxid (410 nm) zurückzuführen ist, ist kaum noch vorhanden und vermindert sich mit zunehmender Vorerhitzungstemperatur weiter (Abb. 6). Das läßt darauf schließen, daß die Absorption bereits weitgehend durch die bei hohen Temperaturen homogen über das Gitter verteilten V^{4+} bestimmt wird. Die Absorptionskante verschiebt sich zum längerwelligen Teil des Spektrums. Es wird angenommen, daß sie dem Übergang von Elektronen aus den V^{4+} -Fehlstellen ins Leitungsband entspricht. Weiterhin ist zu erwarten, daß bei einer Meßtemperatur von ca. 25 °C bereits thermisch ein Teil der V^{4+} in V^{5+} ionisiert ist



wobei das Elektron von dem Störterm ebenfalls ins Leitungsband geht. Eine dem V^{5+} zuzuordnende Charge-Transfer-Bande ist im Absorptionsspektrum nicht erkennbar.

6.1.3. V-dotierte Präparate mit steigendem Vanadingsgehalt im Rutilbereich (0,05; 0,1; 0,2 At.-% V)

Wie aus Abb. 7 ersichtlich haben die Grundremissionsspektren zwei Absorptionskanten. Die erste Absorptionskante (Rutilkante) liegt für alle V-dotierten Substanzen bei etwa 410 nm, die zweite befindet sich in einem wellenlängenbereich zwischen 600 und 700 nm, verläuft aber bedeutend flacher. Sie wandert für Substanzen steigender V-Dotierung in den längerwelligen Bereich. Die Remission nimmt mit steigendem Vanadingsgehalt ab.

Die Spektren der drei verschieden V-dotierten Substanzen sind identisch bis zum Beginn der Rutilkante bei 410 nm, verzweigen sich danach und nähern sich oberhalb 900 nm einem Grenzwert bei $R = 0,85$.

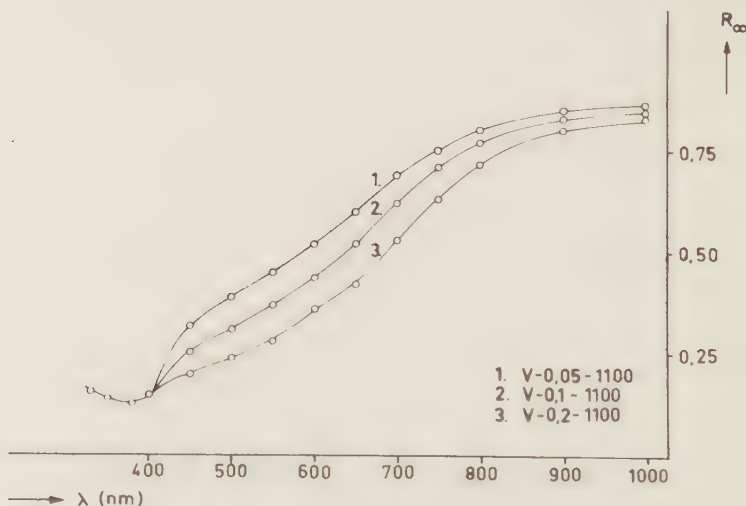


Abb. 7 Grundremissionsspektren der Proben V-0,05, V-0,1, V-0,2 bei gleicher Temperatur (Rutilbereich)

Die nach Bestrahlung erhaltenen Anregungsremissionsspektren stimmen mit den Grundremissionsspektren der Präparate mit 0,1 und 0,2 At. % Vanadin überein. Demgegenüber verhält sich die Probe mit 0,05 At. % Vanadin qualitativ wie reines Titandioxid. Sie zeigt nach Bestrahlung mit UV-Licht eine Absorptionszunahme.

Die Spektren des V-dotierten Rutil s weichen in ihrer Gestalt e r h e b l i c h von den Spektren des undotierten bzw. Al-dotierten Rutil s ab. Die starke Absorption muß der Eigenabsorption der Vanadinionen in der durch das Rutilwirtsgitter gegebenen, koordinativen Umgebung zugeschrieben werden.

Da V_2O_5 nur als V^{4+} in den Rutil eingebaut werden kann, wird die ursprünglich im Rutilgitter vorhandene Sauerstoff-Leerstellen-Konzentration nicht vermehrt. Die Lage der zweiten Absorptionskante läßt vielmehr vermuten, daß es sich um den Übergang von Elektronen aus dem V^{4+} -Donator-Störterm ins Leitungsband handelt. Wegen des geringen energetischen Abstands der Störterme vom Leitungsband ist die aufzuwendende Energie geringer als für einen Valenz-Leitungsband Übergang. Die dem Donatoren-Übergang zugeordnete Kante oder breite Bande liegt daher bei längeren Wellen.

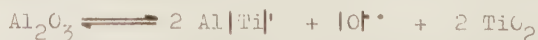
6.1.4. V-/Al-mischdotierte Präparate im Anatas- und Rutilbereich

Dotiert man Titandioxid gleichzeitig mit V_2O_5 und Al_2O_3 , so sollte beim Tempern Mischkristallbildung mit beiden stattfinden. Da Aluminium seine Oxydationsstufe während des Einbaus nicht verändert und als Al^{3+} vom TiO_2 -Gitter aufgenommen wird, ist es von Interesse, in welcher Oxydationsstufe Vanadin in das TiO_2 -Gitter eingebaut wird.

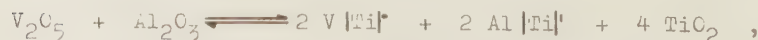
Es wurden V^{5+}/Al^{3+} -mischdotierte TiO_2 -Proben mit einem Verhältnis V:Al von 4:1, 2:1, 1:1 und 0,4:1 hergestellt und im Temperaturbereich von 100 bis 1400 °C getempert. Von diesen Substanzen wurden die Remissionsspektren vor und nach Bestrahlung mit UV-Licht aufgenommen.

Damit die Einbaureaktion ohne störende Einflüsse, wie z.B. anreduzierte Stellen (s.S.13), verfolgt werden konnte, wurden wiederum nur die Spektren zur Auswertung herangezogen, bei denen diese Effekte weitgehend ausgeschlossen werden konnten.

Wie bereits geschildert (s.S.8 u. S.34), wird Vanadin im Rutil als V^{4+} und Aluminium als Al^{3+} (unter Ausbildung von Sauerstoff-Leerstellen) Ti^{4+} -Gitterplätze substituieren. Nach den Einbaugleichungen für Aluminium und Vanadin dürfte bei gleichzeitigem Einbau der Fremdkationen die Mischkristallbildung mit V_2O_5 direkt möglich sein; denn das überschüssige O^{2-} des V_2O_5 kann die zweifach positiv geladenen Sauerstoff-Leerstellen, die durch Gegenwart von Al^{3+} im TiO_2 -Gitter vorhanden sind, einnehmen. Es liegen folgende Einbaureaktionen vor:



Zusammenfassend ergibt sich die Festkörperreaktion



wobei die Elektroneutralität des TiO_2 -Gitters gewahrt bleibt.

Bei gleichzeitiger Diffusion von Al^{3+} und V^{5+} ins Rutilgitter sollte man erwarten, daß keine V^{4+} mehr vorhanden sind. Dabei würde also die Gegenwart von Aluminium im TiO_2 -Gitter den Einbau von Vanadin als V^{5+} erzwingen.

wie die Einbaureaktion im einzelnen vor sich geht, das heißt, ob zuerst Vanadin als V^{4+} und dann Al^{3+} in das TiO_2 -Gitter gelangt, wobei das V^{4+} in V^{5+} übergeht, oder ob zuerst Al^{3+} und dann Vanadin als V^{5+} eingebaut wird, hängt sicher von der Diffusionsgeschwindigkeit der beteiligten Ionen ab. Wenn Vanadin und Aluminium mit gleicher Geschwindigkeit in das TiO_2 -Gitter wandern, dann sollte die Absorption im kürzerwelligen Teil des Spektrums zunehmen, da dieser Effekt dem V^{5+} zugeordnet wird. Im längerwelligen Gebiet dagegen sollte die Absorption abnehmen, denn eine Zunahme der Absorption würde in diesem Bereich des Spektrums auf das Vorhandensein von V^{4+}

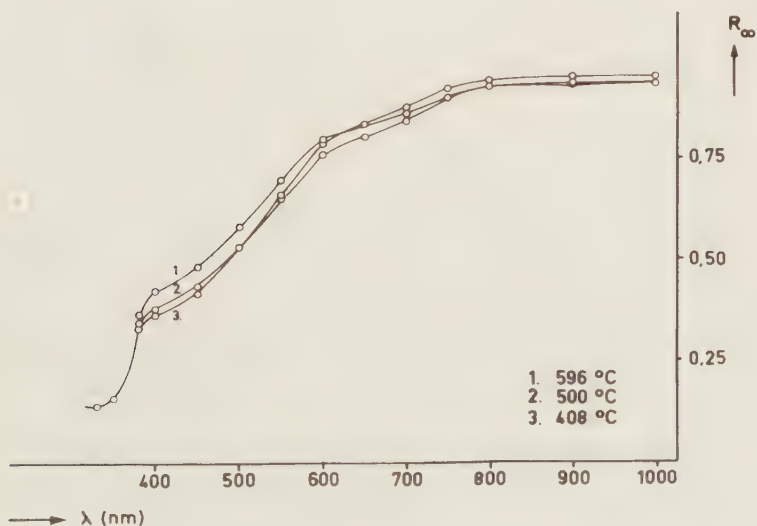


Abb. 8 Grundremissionsspektren der Probe V-0,2/Al-0,2 bei verschiedener Temperungstemperatur (Anatasbereich)

schließen lassen. Die Remissionsspektren nach Abb. 8 zeigen für V^{5+}/Al^{3+} -mischdotierte Proben im Verhältnis V:Al von 1:1 mit steigender Vorerhitzungstemperatur jedoch eine Absorptionsabnahme im kürzerwelligen und eine Absorptionszunahme im längerwelligen Gebiet. Diese geringen Unterschiede der Spektren weisen auf die bevorzugte Diffusion von Vanadin hin. Denn nur dadurch ist es möglich, daß neben V^{5+} noch ein Teil des Vanadins als V^{4+} eingebaut wird.

Mit zunehmendem Aluminiumgehalt, bei gleicher Temperatur der Proben, sollte die Absorption im kürzerwelligen Teil des Spektrums zunehmen, wenn Al^{3+} den Einbau von Vanadin als V^{5+} erzwingt. Tatsächlich ist aus Abb. 9 die Absorptionszunahme, das heißt die Erhöhung der Konzentration an V^{5+} mit steigendem Aluminiumgehalt der Proben bis zum isosbestischen Punkt bei ca. 520 nm, deutlich erkennbar.

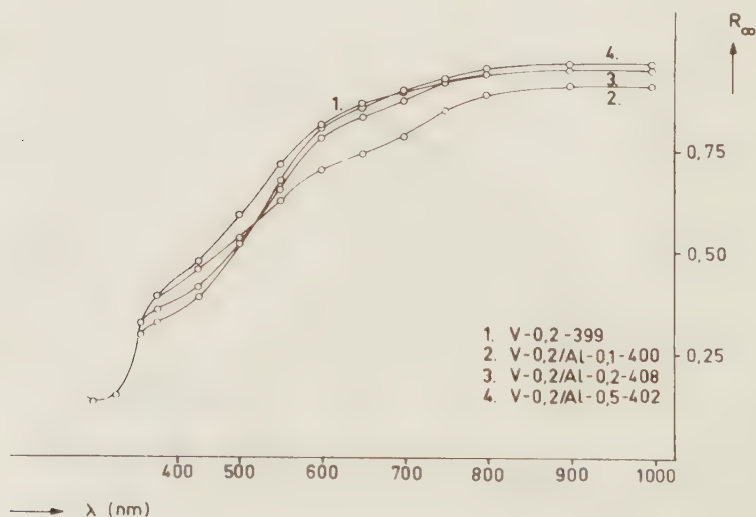


Abb. 9 Grundremissionsspektren der Proben V-C,2, V-C,2, Al-O,1, V-C,2/Al-O,2, V-C,2/Al-O,5 bei gleicher Temperaturtemperatur (Anatasbereich)

Im Anatasbereich der V^{5+}/Al^{3+} -mischdotierten TiO_2 -Proben wird ein geringer Anteil des Vanadins als V^{5+} im TiO_2 -Gitter eingebaut sein, der überwiegende Anteil dürfte jedoch an der Oberfläche zu erwarten sein. Bei Bestrahlung mit UV-Licht kann sich aus den isolierten V_2O_5 -Bereichen mit den erzeugten Elektronen



die Konzentration an V^{4+} erhöhen und somit das Gleichgewicht auf die linke Seite verschieben. Das Auftreten dieser Lichtempfindlichkeit, die ab ca. 400 °C mit steigender Vorerhitzungstemperatur der Proben wieder abnimmt, deutet darauf hin, daß dieser Vorgang im Zusammenhang mit der Oberflächenkonzentration der Dotierungskationen steht.

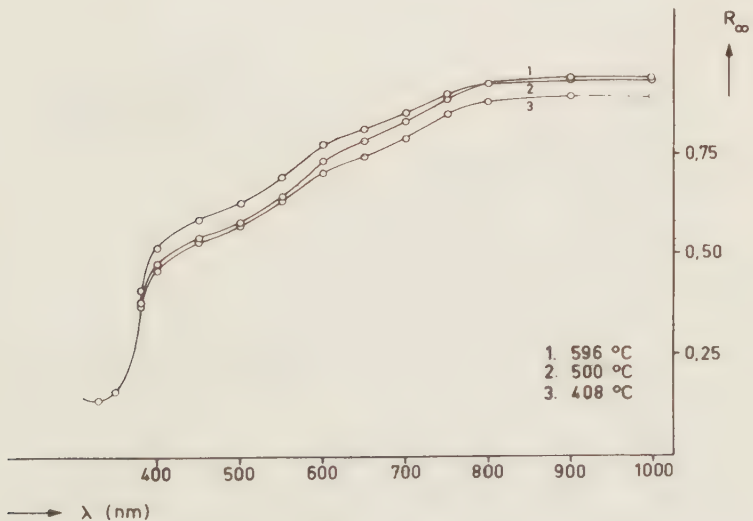


Abb. 10 Anregungsremissionsspektren der Probe V-O,2/Al-O,2 bei verschiedener Temperungstemperatur (Anatasbereich)

Da durch Einwirkung von UV-Licht mehr V^{4+} gebildet wird, müßte bei steigender Vorerhitzungstemperatur die Absorption der belichteten gegenüber den unbelichteten Proben stärker abnehmen. Ebenso dürfte bei gleicher Vorerhitzungstemperatur der Proben, aber mit steigendem Aluminiumgehalt, die Absorption weniger stark abnehmen. Diese Überlegungen bestätigen Abb. 10 und Abb. 11.

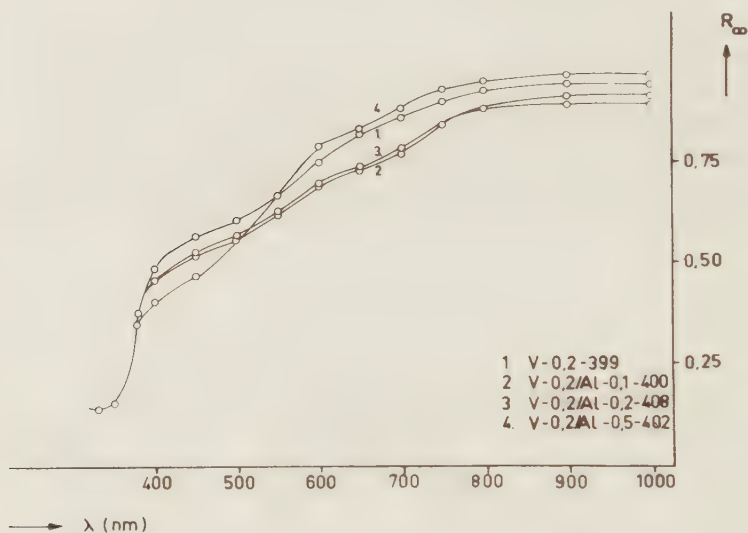


Abb. 11 Anregungsremissionsspektren der Proben V-C,2, V-C,2/Al-C,1, V-C,2/Al-0,2, V-C,2/Al-0,5 bei gleicher Temperatur (Anstasbereich)

Im Rutilbereich kann die Winbaureaktion bei höherer Temperatur als abgeschlossen betrachtet werden. Die Dotierungskationen sind homogen über das TiO_2 -Gitter verteilt. Nach Bestrahlung mit UV-Licht sollte eine Reaktion der V^{5+} mit den entstehenden Elektronen zu erwarten sein, wobei die Konzentration an V^{4+} erhöht wird. Abb. 12 zeigt aber, daß die Grundremissionsspektren mit den Anregungsremissionsspektren identisch sind, das heißt die Rutil-

proben sind nicht lichtempfindlich. Diese Tatsache, daß an mischdotiertem Rutil keine Lichtempfindlichkeit auftritt, läßt nach der geäußerten Vorstellung vermuten, daß die Elektronen aus dem Valenzband direkt ins Leitungsband übergehen und die V^{5+} -Ionen unter den gegebenen Temperaturbedingungen der Messung nicht mehr als Akzeptoren wirken.

In Abb. 12 sind die belichteten und unbelichteten Remissionsspektren der V^{5+}/Al^{3+} -mischdotierten Proben mit steigendem Aluminiumgehalt und der nur mit Vanadin dotierten TiO_2 -Probe im Rutilbereich aufgezeichnet. Die Absorptionskante von Rutil (410 nm) ist bei diesen Proben nur noch andeutungsweise vorhanden. Im Bereich ca. 400 bis 600 nm nimmt bei den mischdotierten Präparaten die Absorption mit steigendem Aluminiumgehalt zu, das heißt,

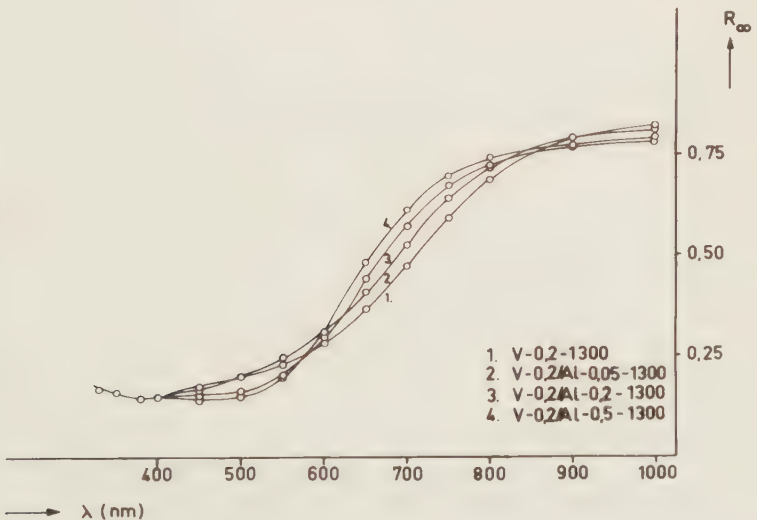


Abb. 12 Grund- und Anregungsremissionsspektren der Proben V-O,2, V-C,2/Al-O,05, V-O,2/Al-O,2, V-O,2/Al-O,5 bei gleicher Temperatur (Rutilbereich)

die Konzentration an V^{5+} wird größer. Außerdem scheint das thermische Dissoziationsgleichgewicht



bei Zimmertemperatur schon weitgehend nach rechts verschoben zu sein. Die Lage der Absorptionskante im längerwelligen Bereich des Spektrums (600 nm) ist abhängig von der Aluminiumdotierung. Je größer der Aluminiumgehalt, desto weiter ist die Absorptionskante zu kleineren Wellenlängen verschoben. Abb. 12 zeigt sehr schön die kontinuierliche Verschiebung der Absorptionskante der V/Al-mischdotierten Proben mit Al-Dotierungen von 0, 0,05, 0,2 und 0,5 At.% Al.

6.1.5. Vergleich von Anatas und Rutil mit Al-dotierten, V-dotierten und V-/Al-mischdotierten TiO_2 -Proben

Im Kapitel 6.1.1. wurde festgestellt, daß die Spektren der Al-dotierten TiO_2 -Proben gleicher Vorerhitzungstemperatur nahezu identisch sind. Dies bedeutet, daß Aluminium offensichtlich während des Einbaus auf die optischen Eigenschaften des Titandioxids keinen Einfluß ausübt. Dagegen weisen die V-dotierten Proben charakteristische Veränderungen der Spektren auf, aus denen man Rückschlüsse auf die Einbaureaktion ziehen kann (Kap. 6.1.2.). Interessant ist nun, daß sich Aluminium in den V-/Al-mischdotierten Proben nicht mehr inert gegenüber den Spektren und damit gegenüber den Gitterreaktionen verhält. Wäre dies nämlich der Fall, so sollten die Spektren der V-/Al-mischdotierten Präparate mit den entsprechenden

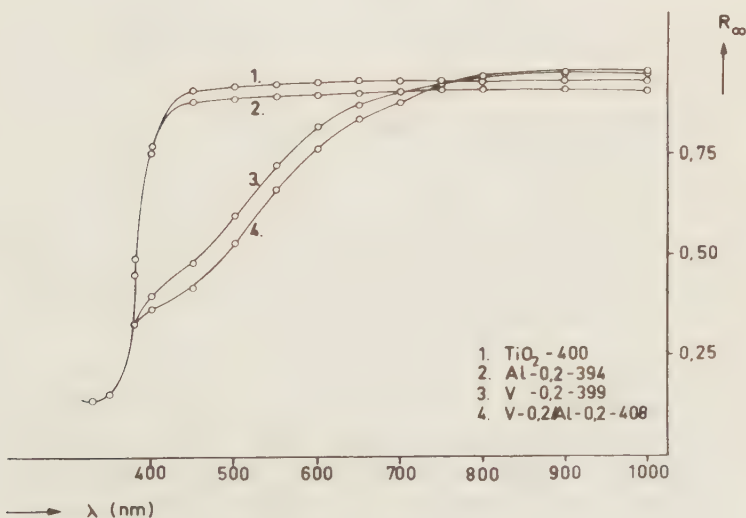


Abb. 13 Grundremissionsspektren der Proben TiO_2 , Al-0,2, V-0,2, V-0,2/Al-0,2 bei gleicher Temperatur (Anatasbereich)

Spektren der V-dotierten Proben identisch sein. Aluminium macht sich somit nur in Kombination mit Vanadin im optischen Verhalten des Titandioxids bemerkbar. Sein Einfluß auf die Einbaureaktion und die daraus zu ziehenden Folgerungen wurden bereits in Kapitel 6.1.4. ausführlich abgehandelt.

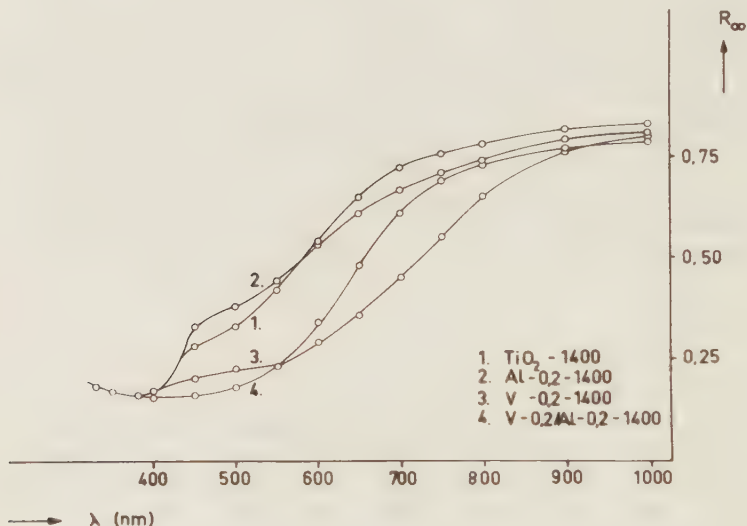


Abb. 14 Grundremissionsspektren der Proben TiO_2 , Al-0,2, V-0,2, V-0,2/Al-0,2 bei gleicher Temperatur (Rutilbereich)

Zur Vergleich und zur Bestätigung der bereits beschriebenen Tatsachen wurden die Einzelspektren der undotierten, V-dotierten, Al-dotierten und V-/Al-mischdotierten TiO_2 -Proben bei gleicher Vorerhitzungstemperatur für den Anatas- (Abb. 13) und Rutilbereich (Abb. 14) dargestellt.

6.2. Remissionsmessungen belichteter gegen unbelichtete Proben

6.2.1. Die Abhängigkeit des photochemischen Verhaltens von der Al^{3+} -Dotierung im Anatasbereich

Die Werte der maximalen Lichtempfindlichkeit von V-dotierten und V-/Al-mischdotierten TiO_2 -Präparaten wurden für die Temperaturen 300, 400 und 500 °C in Abb. 15 und für die Temperaturen 600, 650, 700, 750 und 800 °C in Abb. 16 gegen die Al-Dotierung aufgetragen. Die Werte für Temperaturen unterhalb 300 °C wurden nicht berücksichtigt, da sich in diesem Temperaturbereich die Verunreinigungen an Alkohol bemerkbar machen und die Werte verfälschen würden.

Im niedrigen Temperaturgebiet tritt beim V-/Al-Verhältnis von 2:1 ein Minimum der Lichtempfindlichkeit auf, das jedoch mit steigender Vorerhitzungstemperatur ansteigt und

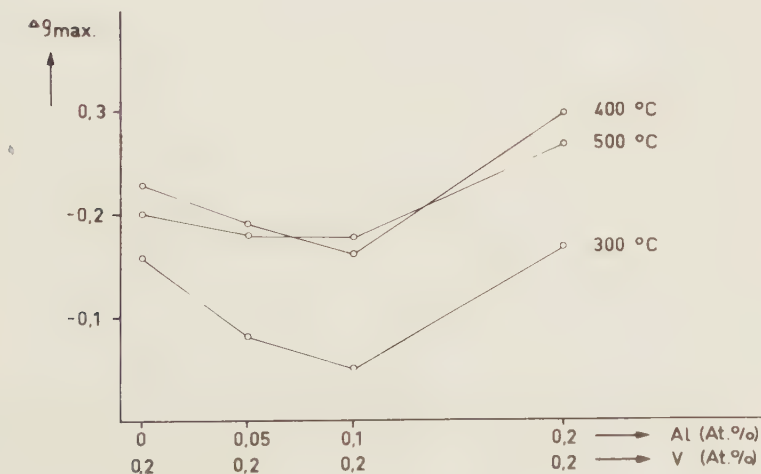


Abb. 15 Abhängigkeit der maximalen Lichtempfindlichkeit von der Al^{3+} -Dotierung bei verschiedenen Temperaturentemperaturen

schließlich konstant bleibt. Ähnlich verhält sich die maximale Lichtempfindlichkeit beim V-/Al-Verhältnis von 4:1. Dagegen besitzt die Probe mit einem V-/Al-Verhältnis von 1:1 für fast jede Temperungstemperatur gegenüber den anderen Proben den größten Wert. Offenbar ist das Dotierungsverhältnis $V^{5+} : Al^{3+} = 1 : 1$ für den Einbau der Kationen sehr günstig. Diese bei tiefen Temperaturen erfolgende Abnahme der Lichtempfindlichkeit beim V-/Al-Verhältnis von 2:1 und 4:1 läßt sich noch nicht deuten. Es wäre aber möglich, daß der im Verhältnis zum Vanadin geringe Aluminiumgehalt der Proben und die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der Dotierungskationen (wobei angenommen wird, daß Vanadin bevorzugt diffundiert) darin führt, daß weniger lichtempfindliche Zentren (V^{5+}) gebildet werden. Bei höheren Temperaturen (ab ca. 600 °C) wird der Kurvenverlauf unabhängig von der zugesetzten Aluminiumkonzentration. Mit steigender Temperungstemperatur der Proben

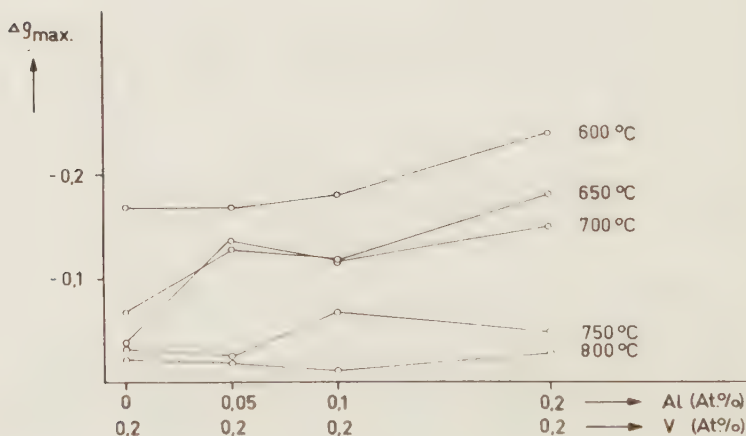


Abb. 16 Abhängigkeit der maximalen Lichtempfindlichkeit von der Al^{3+} -Dotierung bei verschiedenen Temperungstemperaturen

und gleichzeitiger Umwandlung in Rutil nimmt die Lichtempfindlichkeit ab.

6.2.2. Die Abhängigkeit des photochemischen Verhaltens von der Temperatur im Anatasbereich

Die Abhängigkeit der maximalen Lichtempfindlichkeit von der Temperatur wurde für V-dotierte und V-/Al-mischdotierte TiO_2 -Präparate im Verhältnis $\text{V}^{5+}:\text{Al}^{3+}$ von 1:1, 2:1 und 4:1 auf Abb. 17 dargestellt. Wegen der reduzierenden Wirkung des Alkohols, den die Proben bei niedrigen Temperaturen enthalten, wurden nur die Werte bei Temperaturen oberhalb 300 °C angegeben.

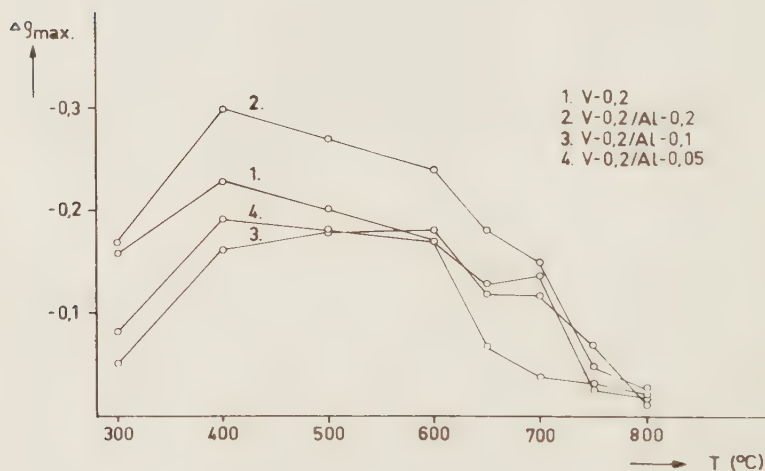


Abb. 17 Abhängigkeit der maximalen Lichtempfindlichkeit der Proben V-0,2, V-0,2/Al-0,05, V-0,2/Al-0,1, V-0,2/Al-0,2 von der Temperatur

Die nach Bestrahlung mit UV-Licht auftretende Lichtempfindlichkeit ist für alle Präparate irreversibel. Das Maximum dieser Lichtempfindlichkeit liegt für alle Proben unabhängig von der Konzentration der Dotierungskationen zwischen ca. 400 und 500 °C bei Wellenlängen von ca. 380 nm

bis 420 nm (s. Abb. 18).

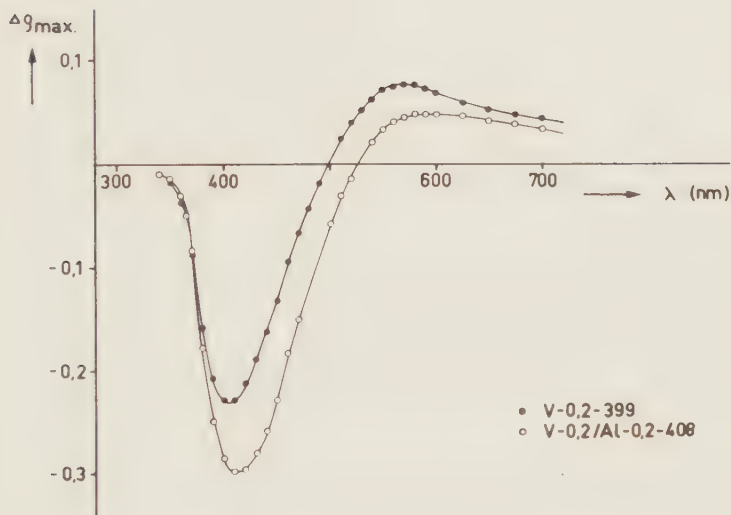


Abb. 18 Das photochemische Verhalten der Proben V-0,2, V-0,2/Al-0,2 in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei gleicher Temperungstemperatur

Zu erwarten war, daß die V-/Al-mischdotierte Probe mit dem V^{5+}/Al^{3+} -Verhältnis von 1:1 gegenüber der des reinen V-dotierten Anatas die größte Lichtempfindlichkeit bzw. niedrigste Absorption aufwies. Denn je mehr Aluminium die Probe enthielt, desto mehr Vanadin wurde als V^{5+} in das Anatasgitter (vermutlich Grenzflächenbereiche) aufgenommen. Bei Bestrahlung mit UV-Licht werden die erzeugten Elektronen den Vorgang



zur rechten Seite begünstigen (s.Kap. 6.1.4.). Somit bedeutet die Aufhellung bzw. Absorptionsabnahme eine Konzentrationsabnahme an V^{5+} bzw. eine Konzentrationszunahme an V^{4+} . Die Lichtempfindlichkeit der V-dotierten TiO_2 -

Probe muß gegenüber den V-/Al-mischdotierten Proben geringer sein; denn hier kann nur der noch nicht eingebaute Anteil an Vanadin, der als V^{5+} an der Phasengrenzfläche vorliegt nach UV-Bestrahlung in V^{4+} übergeführt werden (s. Kap. 6.1.2.). Hingegen sollte bei den V-/Al-mischdotierten Proben mit dem V-/Al-Verhältnis von 2:1 und 4:1 eine Lichtempfindlichkeit festzustellen sein, die größer als bei der V-dotierten TiO_2 -Probe und kleiner als bei der mischdotierten Probe mit dem V-/Al-Verhältnis von 1:1 war. Die Abb. 17 zeigt jedoch, daß der Kurvenverlauf dieser Proben erst ab 600 °C die Hypothese bestätigt. Bei Temperungstemperaturen von 300 bis 600 °C ist die Lichtempfindlichkeit geringer. Die schwache Absorptionsabnahme kann vermutlich daran liegen, daß die V-Ionen in diesem Temperaturbereich schneller in das Anatasgitter diffundieren und sich somit dem Einfluß des Aluminiums entziehen.

Die lichtempfindlichen Zentren, die photochemisch wirksam sind, verringern sich mit steigender Vorerhitzungstemperatur laufend, so daß bei beginnender Rutilbildung die Proben kein photochemisches Verhalten mehr zeigen.

Aus der maximalen Verfärbung zwischen 380 bis 420 nm und aus der Abnahme der Lichtempfindlichkeit mit steigender Vorerhitzungstemperatur zum Rutil hin, ist der Schluß möglich, daß die im Grenzflächenbereich als V^{4+} eingefangenen Elektronen aus dem Valenzband mit dem Sauerstoff der Luft weiter reagieren und sich eventuell eine peroxidische Oberflächenverbindung bildet, auf die letzten Endes die Absorptionsänderung bei Belichtung zurückzuführen ist.

7. ESR - Messungen

Um die im Vorhergehenden formulierten Einbaureaktionen, die aus einer ursprünglich spekulativen Bandenzuordnung der optischen Spektren abgeleitet worden waren, zu bestätigen, wurden zusätzlich ESR-Messungen an einigen Präparaten durchgeführt.

Im Gegensatz zum V^{5+} , das eine $3d^0$ -Elektronenkonfiguration hat, besitzt das V^{4+} eine $3d^1$ -Konfiguration mit einem ungepaarten Elektron, das durch ESR-Messungen nachweisbar ist. Die durch die Al-Dotierung bewirkte Abnahme der V^{4+} -Konzentration an V-/Al-mischdotierten Rutilproben müßte sich in einer Erniedrigung des V^{4+} -Signals bemerkbar machen. Eine Bestätigung dieser Vermutung war schon durch frühere Untersuchungen an Fe^{3+}/V^{5+} -mischdotiertem Titandioxid (25) gegeben.

Die Untersuchungen wurden an getemperten Rutilpräparaten durchgeführt, bei denen eine weitgehende Mischkristallbildung, das heißt Festkörperreaktion zwischen den Komponenten, angenommen werden konnte. Besonders wichtig bei den Messungen war die Einhaltung einer für alle Proben gleichen, konstanten Temperatur, da die Breite des ESR-Signals von V^{4+} sehr stark temperaturabhängig ist. Werden die zu untersuchenden Proben bei konstanter Temperatur gemessen, so ist die Amplitude eine Funktion von der V^{4+} -Konzentration. Aus den erhaltenen ESR-Spektren wurde jeweils die mit (+) gekennzeichnete Amplitude ausgemessen und zu der mit 0,2 At.% V-dotierten Rutilprobe, deren entsprechende Amplitude gleich eins gesetzt wurde, relativ angegeben. Diese Werte werden in Abhängigkeit von der Al-Konzentration aufgezeichnet (Abb. 20). Die erhaltenen Ergebnisse (Kurve 1) zeigen, daß mit steigendem Al-Gehalt der Proben die V^{4+} -Konzentration in Übereinstimmung mit den optischen Messungen abnimmt. Kurve 2 wäre die theoretisch zu erwartende gewesen; denn beim Verhältnis V:Al gleich 1:1 müßte das V^{4+} -Signal gleich null sein. Dies ist jedoch nicht der Fall. Zwar zeigt Kurve 1 bis zu dem V-/Al-Verhältnis von 1:1 eine Verringerung des V^{4+} -Signals,

darüber hinaus verändert sich aber mit zunehmender Al-Konzentration der Proben die V^{4+} -Konzentration kaum mehr. Es ist daher anzunehmen, daß zusätzliche Elektronen

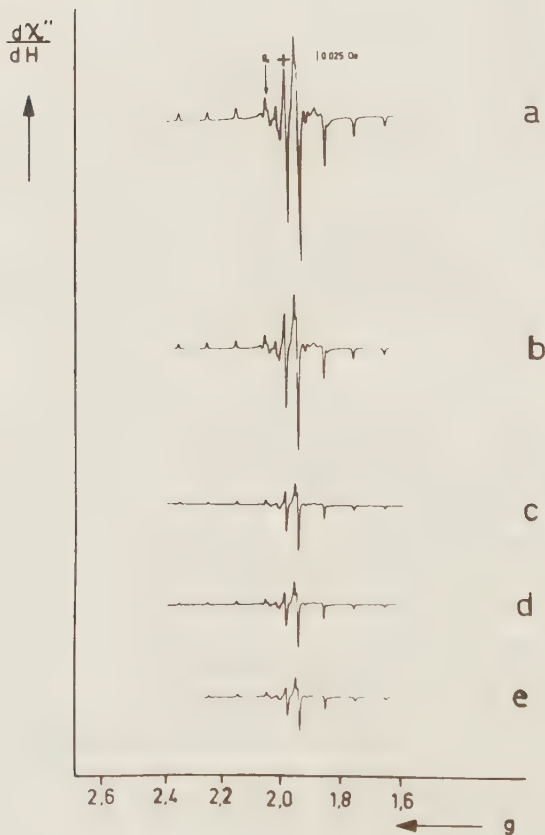


Abb. 19 ESR-Spektren von Rutilproben, dotiert mit

- a) V-0,2
- b) V-0,2/Al-0,1
- c) V-0,2/Al-0,2
- d) V-0,2/Al-0,3
- e) V-0,2/Al-0,5

gebildet werden. Diese können einmal durch Reduktion des Titandioxids (vermutlich durch den Restalkoholgehalt der Proben) und zum anderen durch die bei hohen Temperaturen stattfindende, thermische Abspaltung von Sauerstoff entstehen. Dabei befinden sich offenbar bei einer Meßtemperatur von 97 °C diese Zusatzelektronen nicht in den Sauerstoff-Leerstellen, sondern sind um das Vanadin lokalisiert.

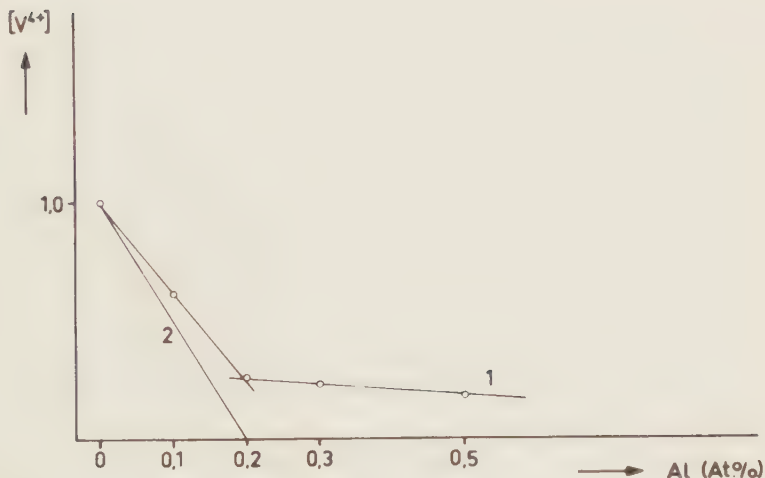


Abb. 20 Abhängigkeit der V^{4+} -Konzentration (relatives Maß, ermittelt aus ESR-Messungen) V-/Al-mischdotierter Rutilproben von der Al-Konzentration

Die ESR-Spektren wurden mit einem X-Band-Spektrometer (AEG) und einer Mikrowellen-Sendefrequenz von $\nu = 9,3$ GHz aufgenommen. Die Sendefrequenz wird mit einem eingebauten Resonanzfrequenzmeter auf $\pm 0,0002$ GHz genau bestimmt, das Magnetfeld H (Oe) mit Protonenresonanzsonden gemessen. Vom Spektrometer wird die erste Ableitung des Resonanzsignals aufgezeichnet. Die Größe der

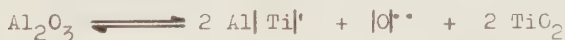
Modulationsamplitude ist graphisch zu jedem Spektrum angegeben. Die Proben wurden bei 97 °K in signalfreien Quarzröhrchen ($\varnothing$ 5 mm) vermessen.

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Al-dotierte, V-dotierte und V-/Al-mischdotierte TiO_2 -Proben im Anatas- und Rutilgebiet untersucht. Der Einbau der Dotierungskationen wurde in Abhängigkeit von der Temperatur im Temperaturbereich von 100 bis 1400 °C durch Aufnahme der optischen Spektren und durch ESR-Messungen verfolgt.

Da Anatas im Vergleich zu Rutil nur bei niedrigen Temperaturen (ca. 500 bis 700 °C) beständig ist, kann vermutlich nur mit einer geringen Diffusionsgeschwindigkeit der Dotierungskationen und mit einer nicht vollständig homogenen Verteilung gerechnet werden. Vielmehr wird bei dieser Temperatur die Grenzflächenreaktion überwiegen. Im Rutilbereich kann dagegen die Festkörperreaktion als weitgehend abgeschlossen angesehen werden, die Dotierungskationen sind homogen über das Rutilgitter verteilt.

Der Einbau von Aluminium in Anatas und Rutil erfolgt als Al^{3+} unter Ausbildung von zweifach positiv geladenen Sauerstoff-Leerstellen.



Diese zeigen jedoch gegenüber dem undotierten Anatas keine Zusatzabsorption, so daß Aluminium scheinbar keinen Einfluß auf die optischen Spektren ausübt. Nach Bestrahlung mit UV-Licht tritt vermutlich analog zum undotierten Titandioxid durch Reaktion mit dem Sauerstoff der Gasphase Peroxidbildung auf.

Im Gegensatz hierzu macht sich sowohl im Anatas als auch im Rutil der Einbau von Vanadin als V^{4+} in den optischen Spektren bemerkbar.



Mit steigender Temperatur der Proben und nach

Bestrahlung mit UV-Licht wird die V^{4+} -Konzentration im Anatas erhöht. V-dotierter Rutil zeigt keine Lichtempfindlichkeit. Die erzeugten Elektronen werden direkt in das Leitungsband übergehen.

In den V-/Al-mischdotierten Anatas- und Rutilproben hat Aluminium einen Einfluß auf die Festkörperreaktion, denn es bewirkt den Einbau von Vanadin als V^{5+} .



Da die Diffusionsgeschwindigkeiten von Vanadin und Aluminium vermutlich unterschiedlich sind, wobei Vanadin offenbar bevorzugt diffundiert, wird neben V^{5+} auch V^{4+} ins Titandioxidgitter eingebaut werden. Gleichzeitig nimmt in den Grenzflächenbereichen bei Bestrahlung mit UV-Licht durch Reduktion von V^{5+} die Konzentration an V^{4+} zu. Im Rutilbereich ist analog den V-dotierten Proben keine Lichtempfindlichkeit festzustellen.

Die am V-dotierten und V-/Al-mischdotierten Rutil durchgeführten ESR-Messungen bestätigen durch Abnahme des V^{4+} -Signals die Hypothese, daß Aluminium den Einbau von Vanadin als V^{5+} erzwingt, das heißt in Gegenwart von Al_2O_3 ist mit V_2O_5 und Titandioxid eine direkte Mischkristallbildung möglich.

Literaturverzeichnis

- (1) J. D'Ans und Mitarbeiter, Auergesellschaft Berlin, unveröffentlichte Versuche, 1927/28
- (2) W.O. Williamson, Nature (London) 140 (1937) 238
W.O. Williamson, Nature (London) 143 (1939) 279
W.O. Williamson, Mineralog. Mag. J. mineralog. Soc. XXV (1940) 513
- (3) F.K. McTaggart, J. Bear, J. appl. Chem. 5 (1955) 643
- (4) H. Knoll, Angew. Chem. 66 (1954) 301
- (5) H. Knoll, Freie Univ. Berlin, unveröffentlicht
- (6) H. Gerritsen, J.-E.S. Sabisky, Phys.Rev. 125 (1962) 1853
- (7) W. Low, E.L. Offenbacher, Solid State Physics 17 (1965) 135
- (8) H. Schäfer, Fritz Haber Institut d. Max Planck Ges. Berlin, private Mitteilung
- (9) W. Rüdorff, G. Walter und J. Stadler, Z. anorg. allg. Chem. 297 (1958) 1
- (10) F. Ehrlich, Z. Elektrochem. 45 (1939) 362
- (11) M.E. Straumanis, T. Ejierna, W.J. James, Acta Cryst. 14 (1961) 493
- (12) J.I. Wittke, J. electrochem. Soc. 113 (1966) 193
- (13) H. Knoll, U. Kühnold, Naturwissenschaften 44 (1957) 394
- (14) H. Knoll, unveröffentlichte Untersuchungsergebnisse
- (15) J. Guntke, Diplomarbeit, Freie Univ. Berlin 1964
- (16) G. Kortüm, Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, 4. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1964
- (17) G. Kortüm, W. Braun, G. Herzog, Angew. Chem. 75 (1963) 653
- (18) G. Kortüm, J. Vogel, Z. physik. Chem. N. F. 18 (1958) 110
- (19) H. Knoll, Dissertation, Techn. Univ. Berlin, 1954
- (20) R.E. Bube, Photoconductivity of solids, New York-London, John Wiley & Sohn 1960 S. 42
- (21) D. Kennedy, R.M. Ritchie, J. Mackenzie, Trans. Faraday Soc. 54 (1958) 119

- (22) U. Kühnhold, Dissertation, Freie Univ. Berlin 1962
- (23) D.M. Gruen, R.L. McBeth, J. phys. chem. 66 (1962)
57
- (24) D.C. Conlon, W.P. Doyle, J. chem. phys. 35 (1961)
752
- (25) H. Knoll, unveröffentlichte Untersuchungsergebnisse

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Prof. Dr. K.F. Jahr und Herrn Dr. h. Knoll angefertigt.

Herrn Prof. Dr. K.F. Jahr danke ich an dieser Stelle für die in jeder Hinsicht gewährte, großzügige Unterstützung.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. h. Knoll, der durch zahlreiche Diskussionen und Anregungen die Arbeit sehr gefördert hat.

Lebenslauf

Am 2. Oktober 1934 wurde ich als Tochter des Johann Eiselt und seiner Ehefrau Martha geb. Lohre in Warnsdorf, CSSR, geboren. In Warnsdorf besuchte ich vom September 1940 bis zur Beendigung des Krieges die Volksschule, vom September 1945 bis zur Aussiedlung im August 1948 die tschechische Hauptschule. Anschließend wurde ich in Leipzig in die Helmholtz-Oberschule aufgenommen, wo ich im Mai 1952 die Reifeprüfung ablegte. Im September des gleichen Jahres wurde ich an der Karl-Marx-Universität in Leipzig für das Fach Chemie immatrikuliert. Im November 1954 ging ich nach West-Berlin und legte nach einem weiteren Schuljahr an der Sophie-Scholl-Schule ein Ergänzungsabitur ab.

Im Wintersemester 1955/56 wurde ich an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Freien Universität Berlin immatrikuliert, wo ich im Mai 1958 die Diplom-Vorprüfung und im Dezember 1961 die Diplom-Hauptprüfung für die Fachrichtung Chemie ablegte. Anschließend fertigte ich bis Dezember 1962 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P.W. Schenk meine Diplomarbeit mit dem Titel: "Konduktometrische Titrationsen in flüssigem Ammoniak" an.

Ab 21. Januar 1965 war ich wissenschaftlicher Assistent am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin. Hier wurde auch die vorliegende Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. K.F. Jähr und Herrn Dr. E. Knoll angefertigt.

